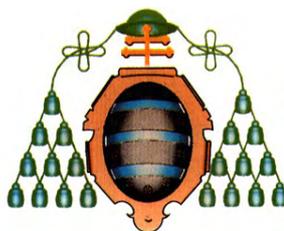


UNIVERSIDAD DE OVIEDO
DEPARTAMENTO DE ENERGÍA

**ADSORBENTES MICROPOROSOS A PARTIR DE
POLÍMEROS ORGÁNICOS. APLICACIÓN EN
PROCESOS DE CAPTURA DE CO₂
PRECOMBUSTIÓN**

**TESIS DOCTORAL POR
CLAUDIA FERNÁNDEZ MARTÍN**

2011



UNIVERSIDAD DE OVIEDO
DEPARTAMENTO DE ENERGÍA

**ADSORBENTES MICROPOROSOS A PARTIR DE
POLÍMEROS ORGÁNICOS. APLICACIÓN EN
PROCESOS DE CAPTURA DE CO₂
PRECOMBUSTIÓN**

Tesis Doctoral presentada por la Licenciada en
Ciencias Ambientales Claudia Fernández Martín
para optar al grado de Doctor por la Universidad de
Oviedo

2011

*Si comienza uno con certezas, terminará con dudas;
mas si se conforma en comenzar con dudas, llegará
a terminar con certezas.*

Francis Bacon

A mi familia y amigos

ÍNDICE

| | <u>Página</u> |
|--|---------------|
| LISTA DE FIGURAS | I |
| LISTA DE TABLAS | VII |
| AGRADECIMIENTOS | XI |
| RESUMEN | XIII |
| ABSTRACT | XV |
| 1. INTRODUCCIÓN | 1 |
| 1.1. CAMBIO CLIMÁTICO: ENERGÍA Y EMISIONES DE CO₂ | 3 |
| 1.2. CAPTURA Y ALMACENAMIENTO DE CO₂ (CAC) | 9 |
| 1.2.1. TECNOLOGÍAS DE CAPTURA DE CO₂ | 9 |
| 1.2.2. CAPTURA DE CO₂ PRECOMBUSTIÓN MEDIANTE ADSORCIÓN CON SÓLIDOS INTEGRADA EN GICC | 15 |
| 1.2.3. SITUACIÓN ACTUAL DE LA CAC: PROYECTOS Y COSTES | 20 |
| 1.2.3.1. <i>Proyectos de CAC propuestos</i> | 22 |
| 1.2.3.2. <i>Costes de CAC</i> | 26 |
| 1.3. OBJETIVOS DEL TRABAJO | 27 |
| 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES | 29 |
| 2.1. ANÁLISIS TÉRMICO | 31 |
| 2.2. ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER | 38 |
| 2.3. ADSORCIÓN FÍSICA DE GASES | 43 |
| 2.3.1. DETERMINACIÓN DE LA SUPERFICIE ESPECÍFICA Y DEL VOLUMEN DE POROS | 48 |

| | |
|---|-----|
| 2.3.2. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN A PRESIÓN | 50 |
| 2.4. DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD | 52 |
| 2.4.1. DENSIDAD REAL | 52 |
| 2.4.2. DENSIDAD APARENTE | 52 |
| 2.5. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA | 53 |
| 2.5.1. ANÁLISIS INMEDIATO Y ELEMENTAL | 53 |
| 2.5.2. DETERMINACIÓN DEL PUNTO DE CARGA CERO | 53 |
| 3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ADSORBENTES OBTENIDOS A PARTIR DE RESINAS FENOL-FORMALDEHÍDO | 55 |
| 3.1. PREPARACION DE ADSORBENTES A PARTIR DE RESINAS FENÓLICAS | 57 |
| 3.1.1. HISTORIA DE LAS RESINAS FENÓLICAS | 58 |
| 3.1.2. APLICACIONES DE LAS RESINAS FENOL- FORMALDEHÍDO | 60 |
| 3.1.3. SÍNTESIS DE RESINAS FENOL-FORMALDEHÍDO | 61 |
| 3.1.3.1. <i>Resinas tipo Resol: catálisis por vía básica</i> | 61 |
| 3.1.3.2. <i>Resinas tipo Novolaca: catálisis por vía ácida</i> | 63 |
| 3.1.4. CURADO DE LAS RESINAS | 67 |
| 3.1.5. CARBONIZACIÓN DE LAS RESINAS | 70 |
| 3.1.6. ACTIVACIÓN FÍSICA CON CO ₂ | 72 |
| 3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS ADSORBENTES PREPARADOS A PARTIR DE RESINAS FENOL- FORMALDEHÍDO | 75 |
| 3.2.1. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA | 75 |
| 3.2.2. CARACTERIZACIÓN TEXTURAL | 80 |
| 3.2.2.1. <i>Isotermas de adsorción de N₂</i> | 87 |
| 3.2.2.2. <i>Isotermas de adsorción de CO₂</i> | 101 |

| | |
|---|-----|
| 3.2.2.3. <i>Compendio de resultados de las isothermas de adsorción</i> | 110 |
| 3.2.3. ANÁLISIS TÉRMICO | 112 |
| 3.2.3.1. <i>Pérdida de masa</i> | 114 |
| 3.2.3.2. <i>Análisis de gases</i> | 119 |
| 4. EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE CAPTURA DE CO₂ EN EQUILIBRIO | 127 |
| 4.1. CAPTURA DE CO₂ A PRESIÓN ATMOSFÉRICA | 129 |
| 4.1.1. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y EL TIEMPO DE CARBONIZACIÓN | 135 |
| 4.1.2. INFLUENCIA DE LA ACTIVACIÓN CON CO ₂ | 139 |
| 4.1.3. INFLUENCIA DEL PORCENTAJE Y TIPO DE ADITIVO | 141 |
| 4.2. CAPTURA DE CO₂ A PRESIÓN ELEVADA | 142 |
| 4.2.1. DETERMINACIÓN DE LA SELECTIVIDAD DE LOS ADSORBENTES EN MEZCLAS CO ₂ /H ₂ | 142 |
| 4.2.2. MODELOS DE ADSORCIÓN DE CO ₂ A PRESIÓN ELEVADA | 149 |
| 4.2.2.1. <i>Modelos de adsorción de gases puros en sistemas heterogéneos</i> | 149 |
| 4.2.2.2. <i>Aplicación de los modelos de Toth y DSL a las isothermas de CO₂ experimentales</i> | 154 |
| 4.2.2.3. <i>Calores isostéricos de adsorción de CO₂</i> | 165 |
| 4.3. INFLUENCIA DE LAS CARACTERÍSTICAS TEXTURALES SOBRE LA CAPACIDAD DE CAPTURA DE CO₂ | 169 |
| 5. PROCESOS CÍCLICOS DE ADSORCIÓN DE CO₂ | 173 |
| 5.1. INTRODUCCIÓN | 175 |
| 5.1.1. DINÁMICA DE ADSORCIÓN EN LECHO FIJO | 175 |
| 5.1.2. PROCESOS CÍCLICOS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN | 178 |

| | |
|---|------------|
| 5.1.3. PROCESOS PSA PARA PURIFICACIÓN DE H ₂ | 180 |
| 5.2. PARTE EXPERIMENTAL | 182 |
| 5.2.1. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL Y PROCEDIMIENTOS DE CÁLCULO | 182 |
| 5.2.2. EXPERIMENTOS CÍCLICOS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN HASTA SATURACIÓN DEL LECHO: CURVAS DE RUPTURA | 189 |
| 5.2.2.1. <i>Condiciones experimentales</i> | 190 |
| 5.2.2.2. <i>Curvas de ruptura de los adsorbentes seleccionados</i> | 192 |
| 5.2.3. CICLOS PTSA DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN | 207 |
| 5.2.3.1. <i>Parámetros de los ciclos PTSA de adsorción-desorción</i> | 210 |
| 5.2.3.2. <i>Ciclos PTSA de los adsorbentes seleccionados</i> | 212 |
| 5.3. DISEÑO DE UN PROCESO PSA PARA CAPTURA DE CO ₂ PRECOMBUSTIÓN | 220 |
| 6. POLÍMEROS ORGÁNICOS HIPERENTRECRUZADOS (HCPs) PARA LA CAPTURA DE CO₂ PRECOMBUSTIÓN | 223 |
| 6.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS HCP | 225 |
| 6.1.1. SÍNTESIS DE LOS POLÍMEROS HCP | 227 |
| 6.1.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS HCP | 228 |
| 6.1.2.1. <i>Caracterización química</i> | 228 |
| 6.1.2.2. <i>Caracterización textural</i> | 229 |
| 6.1.2.3. <i>Calores isostéricos de adsorción</i> | 234 |
| 6.2. CAPACIDAD DE CAPTURA DE CO ₂ DE LOS POLÍMEROS HCP | 237 |
| 6.2.1. CAPTURA DE CO ₂ A PRESIÓN ATMOSFÉRICA | 237 |
| 6.2.2. CAPTURA DE CO ₂ A PRESIONES ELEVADAS | 240 |

| | |
|--|-----|
| 6.3. ESTUDIO COMPARATIVO DE ADSORBENTES POTENCIALES DE CO₂ | 243 |
| 6.4. COMPENDIO DE RESULTADOS RELATIVOS A LOS POLÍMEROS HCP | 250 |
| 7. CONCLUSIONES | 251 |
| 8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 257 |
| ANEXO | 279 |

LISTA DE FIGURAS

| | <u>Página</u> |
|---|---------------|
| Figura 1.1. <i>Mediciones de la concentración de CO₂ y CH₄ en la atmósfera (ppm y ppb, respectivamente) en cuatro observatorios [NOAA - ESRL - GMD, 2011].</i> | 4 |
| Figura 1.2. <i>Contribución a la reducción de las emisiones globales de CO₂ de cada tecnología en el Escenario 450, respecto al Escenario de Nuevas Políticas [IEA, 2010b].</i> | 6 |
| Figura 1.3. <i>Generación de energía eléctrica en el mundo por tipo de combustible en el año 2008 [IEA, 2010a].</i> | 7 |
| Figura 1.4. <i>Sistemas de captura de CO₂. Adaptado de IPPC [IPPC, 2007].</i> | 10 |
| Figura 1.5. <i>Captura de CO₂ postcombustión [CO₂CRC, 2011].</i> | 10 |
| Figura 1.6. <i>Captura de CO₂ precombustión [CO₂CRC, 2011].</i> | 11 |
| Figura 1.7. <i>Captura de CO₂ oxicomustión [CO₂CRC, 2011].</i> | 12 |
| Figura 1.8. <i>Configuración multiproducto de una central GICC.</i> | 16 |
| Figura 1.9. <i>Proyectos CAC a gran escala (>1Mt CO₂/año) activos y/o planeados, clasificados por tipo de captura [Global CCS Institute, 2010].</i> | 22 |
| Figura 2.1. <i>Tipos de balanzas más utilizadas [MARTÍNEZ ROCA, 2007].</i> | 32 |
| Figura 2.2. <i>Curva TG teórica (a) y su correspondiente curva TGD (b).</i> | 33 |
| Figura 2.3. <i>Esquema de la termobalanza Setaram TGA92.</i> | 35 |
| Figura 2.4. <i>Esquema del conjunto TG-IRTF.</i> | 37 |
| Figura 2.5. <i>Esquema del funcionamiento de un espectrofotómetro IRTF.</i> | 40 |
| Figura 2.6. <i>Imagen del dispositivo experimental TG-IRTF empleado en este estudio.</i> | 42 |
| Figura 2.7. <i>Clasificación de las isotermas de adsorción recomendada por la IUPAC [Sing, 1985].</i> | 46 |
| Figura 2.8. <i>Tipos de ciclos de histéresis [Sing, 1985].</i> | 47 |
| Figura 2.9. <i>a) Balanza de suspensión magnética empleada en este estudio, b) esquema comparativo de una termobalanza convencional y una balanza de suspensión magnética, adaptado de [DREISBACH, 2002].</i> | 51 |
| Figura 3.1. <i>Etapas en la síntesis de resinas tipo Resol [LIN-GIBSON, 2002].</i> | 62 |
| Figura 3.2. <i>Etapas en la síntesis de resinas tipo Novolaca [LIN-GIBSON, 2002].</i> | 64 |

II

| | | |
|--------------|--|-----|
| Figura 3.3. | <i>Síntesis de resina fenol-formaldehído con etilenglicol [HORIKAWA, 2003].</i> | 66 |
| Figura 3.4. | <i>Representación de las distintas etapas del curado de resinas.</i> | 68 |
| Figura 3.5. | <i>Isotermas de adsorción de N₂ a -196 °C de la serie PFN.</i> | 89 |
| Figura 3.6. | <i>Isotermas de adsorción de N₂ a -196 °C de la serie PFCL sin aditivo.</i> | 92 |
| Figura 3.7. | <i>Isotermas de adsorción de N₂ a -196 °C de la serie PFCL con etilenglicol al 1 %.</i> | 94 |
| Figura 3.8. | <i>Isotermas de adsorción de N₂ a -196 °C de la serie PFCL con etilenglicol al 10 %.</i> | 98 |
| Figura 3.9. | <i>Isotermas de adsorción de N₂ a -196 °C de las series PE1 y PE10.</i> | 100 |
| Figura 3.10. | <i>Isotermas de adsorción de CO₂ a 0 °C de las muestras de la serie PFN.</i> | 103 |
| Figura 3.11. | <i>Isotermas de adsorción de CO₂ a 0 °C de las muestras de la serie PFCL sin aditivo.</i> | 104 |
| Figura 3.12. | <i>Isotermas de adsorción de CO₂ a 0 °C de las muestras de la serie E1.</i> | 106 |
| Figura 3.13. | <i>Isotermas de adsorción de CO₂ a 0 °C de la serie E10.</i> | 108 |
| Figura 3.14. | <i>Isotermas de adsorción de CO₂ a 0 °C de las series PE1 y PE10.</i> | 109 |
| Figura 3.15. | <i>Estructura de una resina fenol-formaldehído tipo Novolaca.</i> | 112 |
| Figura 3.16. | <i>Estructura de una resina fenol-formaldehído tipo Resol [GRENIER-LOUSTALOT, 2000].</i> | 113 |
| Figura 3.17. | <i>Estructura de una resina fenol-formaldehído con etilenglicol.</i> | 113 |
| Figura 3.18. | <i>Degradación térmica de una resina fenol-formaldehído [HETPER, 1999].</i> | 114 |
| Figura 3.19. | <i>Pirólisis a temperatura programada de las resinas originales de las distintas series: a) curvas TG, b) curvas TGD.</i> | 115 |
| Figura 3.20. | <i>Curvas TG y TGD obtenidas durante los experimentos PTP de etilenglicol y polietilenglicol.</i> | 117 |
| Figura 3.21. | <i>Intensidades de: a) CO₂, y b) CO, detectadas por el IRTF durante los experimentos PTP de las resinas.</i> | 120 |
| Figura 3.22. | <i>Mecanismo de liberación de CO₂ durante la degradación térmica de la resina fenol-formaldehído.</i> | 121 |
| Figura 3.23. | <i>Intensidades de: a) NH₃ y b) CH₄, detectadas por el IRTF durante los experimentos PTP de las resinas.</i> | 123 |

| | | |
|--------------|--|-----|
| Figura 3.24. | <i>Mecanismo de formación de CH₄ durante la degradación térmica de la resina fenol-formaldehído [TRICK, 1995].</i> | 124 |
| Figura 3.25. | <i>Mecanismo de formación de fenol y/o cresol durante la degradación térmica de la resina fenol-formaldehído [Trick, 1995].</i> | 124 |
| Figura 3.26. | <i>Intensidades de fenol y cresol detectadas por el IRTF durante los experimentos PTP de las resinas.</i> | 125 |
| Figura 4.1 | <i>Experimento de captura de CO₂ isotérmico.</i> | 130 |
| Figura 4.2. | <i>Capacidad de captura de CO₂ en porcentaje en masa, a 25 °C y 1 bar, de las resinas fenol-formaldehído, agrupadas por series.</i> | 131 |
| Figura 4.3. | <i>Experimento de captura de CO₂ no isotérmico.</i> | 134 |
| Figura 4.4. | <i>Variación con la temperatura de la capacidad de captura de CO₂ a presión atmosférica, de los carbonos activados preparados a partir de resinas fenol-formaldehído.</i> | 135 |
| Figura 4.5. | <i>Perfiles de captura de CO₂ (% en masa) a 25 °C frente al tiempo para carbonizados preparados a distintas temperaturas durante 1 hora.</i> | 137 |
| Figura 4.6. | <i>Captura de CO₂ (% en masa) a 25 °C para los carbonizados de la serie PE1, preparados a distintas temperaturas y tiempos de carbonización.</i> | 138 |
| Figura 4.7. | <i>Captura de CO₂ (% en masa) frente al tiempo, de las muestras activadas de la serie PFCL, con y sin aditivo, a 25 °C.</i> | 139 |
| Figura 4.8. | <i>Isotermas de adsorción de H₂ y CO₂ a presión elevada, de las series PE1 y PE10, realizadas en balanza de suspensión magnética a 25 °C.</i> | 144 |
| Figura 4.9. | <i>Isotermas de adsorción de CO₂ a 25, 45 y 65 °C del carbón activado BPL. Ajuste por el modelo de Toth (arriba), y el modelo Dual-Site Langmuir (abajo).</i> | 159 |
| Figura 4.10. | <i>Isotermas de adsorción de CO₂ a 25, 45 y 65 °C de la muestra CLA9-40. Ajuste por el modelo de Toth (arriba), y el modelo Dual-Site Langmuir (abajo).</i> | 161 |
| Figura 4.11. | <i>Isotermas de adsorción de CO₂ a 25, 45 y 65 °C de la muestra E1C7A8-41. Ajuste por el modelo de Toth (arriba), y el modelo Dual-Site Langmuir (abajo).</i> | 163 |
| Figura 4.12. | <i>Evolución del calor isostérico de adsorción de CO₂ con la cantidad de CO₂ adsorbida para los carbonos activados CLA9-40, E1C7A8-41 y BPL.</i> | 168 |
| Figura 4.13. | <i>Correlación entre el volumen total de microporos de N₂, y la capacidad de adsorción a presión atmosférica y a 30 bar.</i> | 170 |

IV

| | | |
|--------------|--|-----|
| Figura 4.14. | <i>Correlación entre el volumen de microporos de CO₂ y la capacidad de adsorción a presión atmosférica y a 30 bar.</i> | 171 |
| Figura 5.1. | <i>Movimiento de la zona de transferencia de materia a través de un lecho lleno de adsorbente y curva de ruptura asociada.</i> | 176 |
| Figura 5.2. | <i>Esquema de una operación de separación mediante adsorción con cambio de presión (PSA), con cambio de temperatura (TSA), o bien mediante una combinación de ambas (PTSA).</i> | 179 |
| Figura 5.3. | <i>Esquema del dispositivo experimental utilizado para la evaluación de los adsorbentes seleccionados, en operaciones cíclicas de adsorción.</i> | 183 |
| Figura 5.4. | <i>Áreas en las que se divide una curva de evolución de la concentración de CO₂ frente al tiempo para el cálculo del término A de la Ecuación 5.1.</i> | 187 |
| Figura 5.5. | <i>Esquema de las etapas de los ciclos PTSA de adsorción-desorción realizados para determinar las curvas de ruptura.</i> | 191 |
| Figura 5.6. | <i>Evolución de la presión, temperatura y composición de los gases a la salida del lecho, en cada etapa: (1) secado, (2) acondicionamiento, (3) adsorción, (4) desorción.</i> | 193 |
| Figura 5.7. | <i>Evolución de la presión, temperatura y composición de los gases a la salida del lecho, en los experimentos PTSA a 25 °C, con saturación del lecho.</i> | 197 |
| Figura 5.8. | <i>Curvas de ruptura a 25 °C y 15 bar con una corriente de alimentación de 100 mL mi⁻¹ de la mezcla ternaria compuesta por 40 % CO₂, 50 % H₂ y 10 % N₂.</i> | 199 |
| Figura 5.9. | <i>Curvas de ruptura a 45 °C y 15 bar con una corriente de alimentación de 100 mL mi⁻¹ de la mezcla ternaria compuesta por 40 % CO₂, 50 % H₂ y 10 % N₂.</i> | 199 |
| Figura 5.10. | <i>Experimento cíclico PTSA del adsorbente CLA9-40 (T = 25 °C, P = 15 bar y Alimentación = 40 % CO₂, 50 % H₂ y 10 % N₂). Etapas: (1) secado, (2) acondicionamiento, (3) adsorción, (4) desorción.</i> | 209 |
| Figura 5.11. | <i>Evolución de CO₂ en las etapas de adsorción y desorción en los experimentos PTSA realizados a 25 °C.</i> | 214 |
| Figura 5.12. | <i>Evolución de CO₂ en las etapas de adsorción y desorción en los experimentos PTSA realizados a 45 °C.</i> | 215 |
| Figura 5.13. | <i>Variación de la capacidad de trabajo (a) y de la productividad (b) durante los 10 primeros ciclos PTSA a 25 °C, de los carbones activados preparados a partir de resinas fenólicas y del carbón activado comercial BPL.</i> | 216 |

| | | |
|-------------|--|-----|
| Figura 6.1. | <i>Monómeros utilizados para la síntesis de los HCPs: a) DCX: alfa-alfa'-dicloro-p-xileno y b) BCMBP: 4,4'-bis (clorometil)-1-1'-bifenil.</i> | 227 |
| Figura 6.2. | <i>Isotermas de adsorción de: a) N₂ a -196 °C y b) CO₂ a 0 °C.</i> | 231 |
| Figura 6.3. | <i>Distribución de tamaño de poro de los polímeros HCP (recuadro: detalle de la región de los microporos).</i> | 234 |
| Figura 6.4. | <i>Calores isostéricos de adsorción de CO₂ en los polímeros HCPs.</i> | 236 |
| Figura 6.5. | <i>Capturas de CO₂ de los polímeros HCP, determinadas a 25 °C y presión atmosférica.</i> | 238 |
| Figura 6.6. | <i>Captura de CO₂ a 1 bar y 25 °C en función del volumen de microporos estrechos, W_{0,CO2}, (triángulos: HCPs, cuadrados: carbones activados a partir de resina fenol-formaldehído).</i> | 240 |
| Figura 6.7. | <i>Captura de CO₂ de los polímeros 1 a 4, evaluada a 30 bar y 25 °C.</i> | 241 |
| Figura 6.8. | <i>Correlación de la adsorción de CO₂ a 30 bar y 25 °C, con el volumen total de microporos, W_{0,N2} (triángulos: HCPs, cuadrados: adsorbentes carbonosos) [Martín,2010].</i> | 242 |

LISTA DE TABLAS

| | | <u>Página</u> |
|-------------|--|---------------|
| Tabla 1.1. | <i>Características de las centrales GICC, actualmente en operación, que utilizan carbón como combustible principal</i> | 20 |
| Tabla 1.2. | <i>Proyectos globales de captura y almacenamiento de CO₂ [MIT, 2011]</i> | 24 |
| Tabla 2.1. | <i>Bandas espectrales características para el análisis IRTF de gases en continuo</i> | 43 |
| Tabla 3.1. | <i>Tipo de resinas fenólicas según el catalizador</i> | 58 |
| Tabla 3.2. | <i>Cronología de los polímeros termoestables [GARDZIELLA, 2000]</i> | 59 |
| Tabla 3.3. | <i>Condiciones utilizadas en las síntesis de resinas RPF y PFN</i> | 63 |
| Tabla 3.4. | <i>Condiciones utilizadas y aditivo añadido en la síntesis de las resinas ácidas PFCL, E1, E10, PE1 y PE10</i> | 66 |
| Tabla 3.5. | <i>Condiciones particulares del curado de las resinas sintetizadas en este trabajo</i> | 70 |
| Tabla 3.6. | <i>Carbonizados preparados a partir de resinas fenol-formaldehído</i> | 71 |
| Tabla 3.7. | <i>Condiciones de activación de los carbonizados de resina fenol-formaldehído</i> | 74 |
| Tabla 3.8. | <i>Análisis inmediato y elemental, y pH_{PZC} de la serie PFN</i> | 76 |
| Tabla 3.9. | <i>Análisis inmediato y elemental, y pH_{PZC} de la serie PFCL</i> | 77 |
| Tabla 3.10. | <i>Análisis inmediato y elemental, y pH_{PZC} de la serie E1 y E10</i> | 78 |
| Tabla 3.11. | <i>Análisis inmediato y elemental, y pH_{PZC} de las series PE1 y PE10</i> | 79 |
| Tabla 3.12. | <i>Parámetros texturales calculados a partir de las isotermas de N₂ a -196 °C, y densidad de helio de las muestras de la serie PFN</i> | 90 |
| Tabla 3.13. | <i>Parámetros texturales calculados a partir de las isotermas de N₂ a -196 °C, y densidad de helio de las muestras de la serie PFCL sin aditivo</i> | 93 |
| Tabla 3.14. | <i>Parámetros texturales calculados a partir de las isotermas de N₂ a -196 °C, y densidad de helio de las muestras de la serie E1</i> | 94 |
| Tabla 3.15. | <i>Parámetros texturales calculados a partir de las isotermas de N₂, y densidad de helio de las muestras de la serie E10</i> | 98 |
| Tabla 3.16. | <i>Parámetros texturales calculados a partir de las isotermas de adsorción de N₂, y densidad de helio de las muestras de la serie PE1 y PE10</i> | 101 |

VIII

| | | |
|-------------|---|-----|
| Tabla 3.17. | <i>Parámetros texturales calculados mediante aplicación de la ecuación DR a las isotermas de CO₂ a 0 °C de las muestras de la serie PFN</i> | 103 |
| Tabla 3.18. | <i>Parámetros texturales calculados mediante aplicación de la ecuación DR a las isotermas de CO₂ a 0 °C de las muestras de la serie PFCL</i> | 105 |
| Tabla 3.19. | <i>Parámetros texturales calculados mediante aplicación de la ecuación DR a las isotermas de CO₂ a 0 °C de las muestras de la serie E1</i> | 107 |
| Tabla 3.20. | <i>Parámetros texturales calculados mediante aplicación de la ecuación DR a las isotermas de CO₂ a 0 °C de las muestras de la serie E10</i> | 108 |
| Tabla 3.21. | <i>Parámetros texturales calculados mediante aplicación de la ecuación DR a las isotermas de CO₂ a 0 °C de las muestras de las series PE1 y PE10</i> | 110 |
| Tabla 4.1. | <i>Condiciones experimentales de la etapa de carbonización</i> | 136 |
| Tabla 4.2. | <i>Captura de CO₂ de las muestras activadas a partir de los carbonizados de la serie PFCL con y sin aditivo, a 25 °C</i> | 140 |
| Tabla 4.3. | <i>Capturas de CO₂ y H₂ correspondientes al equilibrio, a distintas presiones, para las series PE1 y PE10</i> | 146 |
| Tabla 4.4. | <i>Capturas de CO₂ y H₂ correspondientes al equilibrio, a distintas presiones, para las series PFN y CL</i> | 147 |
| Tabla 4.5. | <i>Capturas de CO₂ y H₂ correspondientes al equilibrio, a distintas presiones, para las series E1 y E10</i> | 148 |
| Tabla 4.6. | <i>Capacidades de adsorción de CO₂ en el equilibrio para el carbón activado BPL a 25, 45 y 65 °C. Predicciones del equilibrio de adsorción de los modelos Toth y DSL y parámetros de ajuste</i> | 158 |
| Tabla 4.7. | <i>Capacidades de adsorción de CO₂ en el equilibrio para el carbón activado CLA9-40 a 25, 45 y 65 °C. Predicciones del equilibrio de adsorción de los modelos Toth y DSL, y parámetros de ajuste</i> | 160 |
| Tabla 4.8. | <i>Capacidades de adsorción de CO₂ en el equilibrio para el carbón activado E1C7A8-41 a 25, 45 y 65 °C. Predicciones del equilibrio de adsorción de los modelos Toth y DSL, y parámetros de ajuste</i> | 162 |
| Tabla 4.9. | <i>Calores isostéricos de adsorción de CO₂ determinados a 25 °C para un grado de cobertura de la superficie igual a cero</i> | 167 |
| Tabla 5.1. | <i>Compañías licenciadoras de plantas PSA para purificación de H₂</i> | 181 |
| Tabla 5.2. | <i>Parámetros característicos de los adsorbentes y condiciones de operación de los experimentos realizados</i> | 195 |

| | | |
|------------|---|-----|
| Tabla 5.3. | <i>Capacidad de adsorción de CO₂ de los carbones activados, determinada a partir de los experimentos PTSA hasta saturación, en la etapa de adsorción. Condiciones: T = 25 °C, P = 15 bar, Alimentación = 40 % de CO₂, 50 % de H₂ y 10 % de N₂</i> | 202 |
| Tabla 5.4. | <i>Capacidad de adsorción de CO₂ de los carbones activados, determinada a partir de los experimentos PTSA hasta saturación, en la etapa de adsorción. Condiciones: T = 45 °C, P = 15 bar, Alimentación = 40 % de CO₂, 50 % de H₂ y 10 % de N₂</i> | 205 |
| Tabla 5.5. | <i>Tiempos de la etapa de adsorción (y desorción) seleccionados para los experimentos PTSA a 25 y 45 °C (P = 15 bar, Alimentación = 40 % CO₂, 50 % H₂ y 10 % N₂)</i> | 208 |
| Tabla 5.6. | <i>Valores promedio de los parámetros obtenidos a partir de los experimentos cíclicos PTSA de adsorción-desorción a 25 °C para los adsorbentes estudiados</i> | 217 |
| Tabla 5.7. | <i>Valores promedio de los parámetros obtenidos a partir de los experimentos cíclicos PTSA de adsorción-desorción a 45 °C para los adsorbentes estudiados</i> | 219 |
| Tabla 6.1. | <i>Compuestos usados en la síntesis de los polímeros HCPs (proporciones de los monómeros en % mol/mol)</i> | 228 |
| Tabla 6.2. | <i>Características químicas de los HCPs</i> | 229 |
| Tabla 6.3. | <i>Densidad de Helio, y parámetros texturales calculados a partir de las isothermas de adsorción de N₂ y CO₂ a -196 °C y 0 °C, respectivamente</i> | 232 |
| Tabla 6.4. | <i>Valores de captura de CO₂ a distintas condiciones experimentales, y calores isostéricos de adsorción de CO₂ en adsorbentes sólidos</i> | 245 |

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a los Doctores Covadonga Pevida García y Fernando Rubiera González, bajo cuya dirección se ha desarrollado el presente trabajo, por el tiempo dedicado en su dirección, así como por el asesoramiento brindado durante la realización de esta memoria y el tiempo empleado en su corrección. Además quisiera agradecerles de todo corazón la confianza que desde el principio depositaron en mí, y por haberme brindado la oportunidad de trabajar, en el que considero un gran grupo de investigación de este centro. Por su excelente trato humano, por su empatía, y por la fuerza y las ganas que siempre me han transmitido. Para que sigan siendo como son.

A su vez, quisiera hacer una mención especial de agradecimiento al Doctor José Juan Pis Martínez por, en su día, darme la oportunidad de formar parte de este grupo de investigación, así como por el apoyo que, de un modo u otro, brinda a todo el grupo.

Al Ministerio de Ciencia e Innovación y al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), por la concesión de una beca predoctoral del Programa JAEPredoc, cofinanciado por el Fondo Social Europeo. Al Instituto Nacional del Carbón (INCAR) y a su director, D. Juan Manuel Díez Tascón.

A los Doctores Andy Cooper y Dave Adams y a todo su grupo de investigación (en especial a Ev Stöckel por su gran ayuda en el laboratorio) del Departamento de Química de la Universidad de Liverpool, por el estupendo trabajo realizado con su colaboración, fruto de la estancia breve de dos meses.

A los profesores James Ritter y Armin Ebner del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Carolina del Sur (U.S.A.), por sus enseñanzas sobre PSA y modelización, y por todo lo que he podido aprender gracias a ellos durante los cuatro meses de trabajo en el seno de su grupo de investigación. Así como a mis compañeros de laboratorio Iftekhar y Anahita por su ayuda. Desde aquí, hago un agradecimiento muy especial a Armin Ebner y a toda su familia (Lorena, José Pablo y Francisco) por la inestimable ayuda que nos ofrecieron en todo momento, por abrirnos la puerta de su casa, por su infinita preocupación y

XII

deseo de que nos sintiéramos como en casa. Nunca sabré cómo agradecer tanta ayuda. Gracias.

A mis compañeros del Grupo PREM presentes y pasados, por su ayuda en el día a día. A la Doctora Dolores Casal por su gran ayuda en los inicios de este trabajo. A la Doctora Teresa Centeno por su asesoramiento en caracterización textural, y por valorar tan positivamente mi trabajo. Y en general, al resto del personal del Instituto Nacional del Carbón, porque, de una u otra forma, han hecho posible la realización y presentación de esta Memoria.

Quisiera agradecer a todos mis compañeros con los que comparto día a día las instalaciones del instituto, además de los lugares entrañables de esta tierra, por integrarme como una más desde el primer día, y por hacerme reír tanto en los momentos de descanso. Cómo no, a María, Rebeca y Marina, porque me han ayudado y aconsejado no sólo en los buenos momentos, sino también en los que no han sido tan buenos. Porque gracias a ellas he sentido tener aquí mi segunda familia.

A todos mis amigos, en especial a esos motrileños con tanto arte, con los que he vivido momentos muy buenos en mi vida.

Quisiera hacer una especial mención a toda mi familia, (sobre todo a la madre coraje que tengo, y de la que estoy muy orgullosa), porque me han apoyado y valorado muchísimo desde siempre, y porque es una de las cosas más importantes en mi vida, que me perdonen por “mi mal genio”. Por último, a Antonio, por aguantarme, por apoyarme en todo siempre, por su paciencia y buenos consejos y, como no, por tener esa gracia que le hace ser curiosamente, la única persona que sabe cómo sacarme una sonrisa hasta en mi peor momento del día.

RESUMEN

El presente trabajo se enmarca dentro de la temática de captura de CO₂ precombustión mediante adsorción con sólidos. Esto implica la separación de CO₂ de una corriente a presión elevada que contiene mayoritariamente H₂. Actualmente, la adsorción con sólidos se plantea como una tecnología prometedora frente a otros procesos como la absorción en fase líquida.

Se han preparado materiales adsorbentes microporosos a partir de resinas fenol-formaldehído. Una vez curadas las resinas sintetizadas, se procedió a su carbonización bajo atmósfera inerte de nitrógeno, y posterior activación física con CO₂, con objeto de desarrollar textura en los materiales, fundamentalmente microporosidad. Por otra parte, se han sintetizado polímeros orgánicos microporosos de muy baja densidad, llamados polímeros hiperentrecruzados (HCPs, acrónimo del inglés *Hypercrosslinked Organic Polymers*), que han sido evaluados para la captura de CO₂. Se probaron distintos disolventes orgánicos durante la síntesis, con el objetivo de estudiar la influencia del disolvente en las características finales de los polímeros.

Se realizó la caracterización química y textural de las muestras obtenidas. La caracterización química consistió en el análisis inmediato y elemental, y la medición del punto de carga cero, pH_{PZC}. La caracterización textural se llevó a cabo mediante la medida de la densidad de helio, y la adsorción física de gases, que implicó la determinación de las isothermas de adsorción de N₂ a -196°C, y de CO₂ a 0°C. Por otro lado, se realizó la evaluación del comportamiento térmico de las resinas fenol-formaldehído originales mediante experimentos de pirólisis a temperatura programada.

La capacidad de captura de CO₂ de los adsorbentes se evaluó a presión atmosférica en un dispositivo termogravimétrico, y a presiones de

hasta 30 bar en una balanza de suspensión magnética. La capacidad de adsorción se determinó por la ganancia de masa experimentada por las muestras al exponerlas a una corriente de CO₂. Asimismo, se determinaron las isothermas de adsorción de H₂ y CO₂ a presión, con objeto de evaluar la selectividad de los adsorbentes para la separación de CO₂ en mezclas CO₂/H₂ a presiones elevadas, características de captura de CO₂ precombustión. Los resultados obtenidos indicaron una elevada selectividad de los adsorbentes por el CO₂ (un orden de magnitud superior al H₂) y una elevada capacidad de adsorción de CO₂ a presión. El ajuste de las isothermas a los modelos de *Toth* y *Dual-Site Langmuir* permitió evaluar la heterogeneidad del sistema y determinar los calores isostéricos de adsorción de CO₂.

Se ha estudiado el comportamiento de los adsorbentes que presentaron mayores capacidades de captura de CO₂ en equilibrio, en mezclas ternarias CO₂, H₂ y N₂ a presión, representativas de las condiciones precombustión. Se llevaron a cabo experimentos cíclicos de adsorción-desorción simulando un proceso PTSA (*Pressure and Temperature Swing Adsorption*). Dichos experimentos se realizaron en un dispositivo experimental diseñado por el grupo de investigación. A partir de las curvas de ruptura se evaluaron la capacidad máxima de adsorción de CO₂ y la eficacia de utilización del lecho (*length of unused bed, LUB*). Los experimentos cíclicos sin saturación del lecho, permitieron evaluar la capacidad de trabajo y la recuperación y pureza de las corrientes extracto (CO₂) y refinado (H₂), parámetros característicos de un proceso cíclico de adsorción. Los adsorbentes preparados han demostrado poseer una capacidad de captura de CO₂ elevada, incluso superior a la de carbones activados comerciales. Además, los lechos de adsorbentes muestran una gran eficacia de separación de CO₂ y precisarían columnas de adsorción de dimensiones menores en comparación con adsorbentes comerciales.

ABSTRACT

The research carried out in this work lies in the framework of precombustión CO₂ capture by means of adsorption with solid sorbents. This implies the removal of CO₂ from a high pressure stream containing mainly H₂. Currently, adsorption with solid sorbents is considered a promising technology for precombustion CO₂ capture, with potential energy savings with respect to the current state of the art technology, which is based on absorption with solvents.

Microporous adsorbents were produced using phenol-formaldehyde resins as carbon precursors. After a curing step, the resins were carbonised under inert atmosphere and, subsequently, physically activated with CO₂, to develop their texture, mainly in the microporosity domain. In addition, a new class of low density organic polymers denoted as *Hypercrosslinked Organic Polymers* (HCPs) has been synthesised. Different organic solvents were used in the synthesis of the HCPs with the aim of studying the influence of the solvent in the final characteristics of the material. The produced HCPs have been evaluated for their application in CO₂ capture processes under precombustion conditions.

The carbons were chemically and texturally characterised: proximate and ultimate analyses, determination of the point of zero charge, pH_{PZC}, and determination of the N₂ and CO₂ adsorption isotherms at -196 and 0 °C, respectively. In addition, temperature programmed pyrolysis experiments were conducted to evaluate the thermal behaviour of the resins.

The CO₂ capture capacity of the adsorbents was evaluated at atmospheric pressure in a thermobalance, and at pressures up to 30 bar in a magnetic suspension balance. The adsorption capacity was interpreted as the mass increase of the samples when exposed to a CO₂ stream. The selectivity of the adsorbents to separate CO₂ from a high pressure gas mixture of

CO₂/H₂, characteristic of precombustion systems, was assessed by means of high pressure H₂ and CO₂ adsorption isotherms. The results showed a great selectivity of the adsorbents towards CO₂ (an order of magnitude greater to that of H₂) and a great CO₂ adsorption capacity at elevated pressure. The heterogeneity of the systems was evaluated by fitting the CO₂ isotherms to the *Toth* and *Dual-Site Langmuir* models. Isosteric heats of CO₂ adsorption were also assessed from these fittings.

The behaviour of the best performing adsorbents to separate CO₂ at elevated pressures from gas mixtures composed by CO₂, H₂ and N₂, in concentrations representative of precombustion gases was assessed. Adsorption-desorption cycles simulating PTSA (*Pressure and Temperature Swing Adsorption*) operation were conducted in a purpose-built fixed-bed equipment. Breakthrough experiments allowed the evaluation of the maximum CO₂ adsorption capacity and the efficiency of the solids bed (*length of unused bed, LUB*). The cyclic performance was evaluated in terms of the working capacity and the recovery and purity of the extract and refine streams. The prepared adsorbents presented promising characteristics to be applied in precombustion CO₂ capture. The results indicated that the prepared adsorbents present CO₂ capture capacities greater than commercial activated carbons. Moreover, the adsorbents beds showed high efficiency to separate CO₂, and reduced size of the adsorbents columns when compared to other commercial adsorbents.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. CAMBIO CLIMÁTICO: ENERGÍA Y EMISIONES DE CO₂

Como se afirma en el Cuarto Informe de Evaluación del Panel Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC), el calentamiento del sistema climático es inequívoco, y se debe *muy probablemente*, es decir, con una certidumbre superior al noventa por ciento, al aumento observado de las concentraciones de gases de efecto invernadero (GEI) de origen antropogénico. Las proyecciones del IPCC indican que la temperatura media global de la superficie terrestre, experimentará un ascenso entre 1,8-4,0 °C a finales del siglo XXI, constituyendo el aumento más rápido de temperatura ocurrido desde hace más de 10.000 años [IPCC, 2007].

Las emisiones mundiales de GEI causadas por actividades humanas han aumentado en más de un 70% desde la era preindustrial. El gas de efecto invernadero más importante es el dióxido de carbono, y su concentración ha aumentado en un 80% en el período anterior. Sus emisiones, debido a la utilización de combustibles fósiles, se han incrementado a un ritmo medio de 1,9 % anual en los últimos 30 años. Los aumentos de la concentración mundial de CO₂ se deben, principalmente, al uso de combustibles fósiles como fuente de energía en el transporte, la producción de energía eléctrica y en procesos industriales. A escala mundial, las emisiones de CO₂ en el año 2010 ascendieron a un total de 30,6 gigatoneladas (Gt) de CO₂ (8,3 Gt de carbono).

En el año 2010 el valor de la concentración de CO₂ medido en el *Observatorio de Mauna Loa* (Hawai) fue de 390 partes por millón en volumen (ppm), y en mayo de 2011 dicho valor fue de 394 ppm. La Figura 1.1 muestra el detalle de las mediciones de CO₂ y CH₄, que son los dos gases de efecto invernadero más importantes. Se observa que la concentración de dichos gases ha ido aumentando a lo largo de los años y a

una velocidad bastante elevada desde que comenzaron las mediciones. Hoy en día, los datos de los observatorios constituyen una evidencia innegable del aumento de los GEI en la atmósfera, y de que el ritmo de su aumento es preocupante [NOAA - ESRL - GMD, 2011].

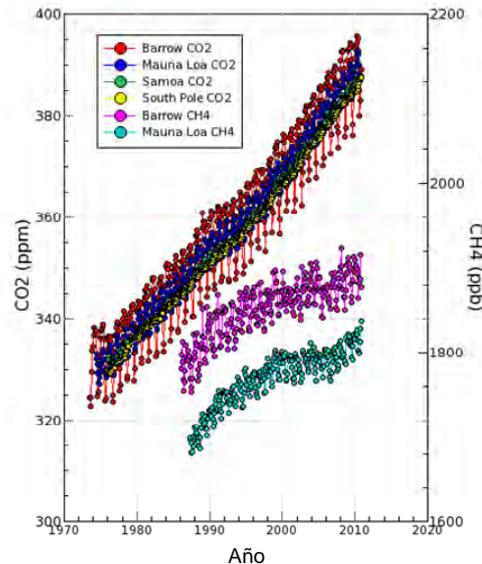


Figura 1.1. Mediciones de la concentración de CO₂ y CH₄ en la atmósfera (ppm y ppb, respectivamente) en cuatro observatorios [NOAA - ESRL - GMD, 2011].

En la Cumbre de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático celebrada en Copenhague en diciembre de 2009, participaron 189 países cuyo objetivo era llegar a un acuerdo vinculante sobre las medidas a tomar para mitigar el cambio climático, y que permitiera relevar el Protocolo de Kioto que expira en 2012. En dicha Cumbre no se llegó a un acuerdo en el que se estableciesen las cantidades de emisiones que cada país debía reducir, y tampoco se refrendó el compromiso de reducir en un 50 % las emisiones de cara al año 2050, respecto al valor de las emisiones de 1990. A pesar de esto, se logró un consenso en torno a la necesidad de limitar el aumento de temperatura global a 2 °C.

Para conseguir el consenso establecido en el Acuerdo de Copenhague de limitar el incremento de la temperatura por debajo de 2 °C, sería necesario estabilizar la concentración de gases de efecto invernadero en la atmósfera, en un valor de 450 ppm de CO₂ equivalente (CO₂e). En este escenario, denominado *Escenario 450*, las emisiones mundiales de CO₂ alcanzarían un máximo de 32 Gt en el año 2020, y disminuirían hasta 21,7 Gt en 2035.

La 16ª Conferencia de las Partes de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (COP 16 o Cumbre de Cancún), celebrada en diciembre de 2010, consiguió un acuerdo para la reducción de emisiones GEI, entre un 25 y un 40 % respecto a los niveles de 1990.

El llamado "Acuerdo de Cancún" es más ambicioso que el tratado de Kioto, firmado en 1997, ya que éste último sólo estableció el conseguir una reducción como mínimo del 5 % de las emisiones. La UE se comprometió a reducir sus emisiones en un 8 % respecto a las de 1990. No obstante, en el acuerdo de Cancún los países no han hecho compromisos concretos de reducción de emisiones ni se han establecido mecanismos de control. Ambos temas serán discutidos en la próxima Conferencia sobre el Cambio Climático, que tendrá lugar en diciembre de 2011 en Sudáfrica.

La Agencia Internacional de la Energía (IEA) en el resumen ejecutivo del *World Energy Outlook 2010* [IEA, 2010b], expone las actuaciones necesarias para alcanzar el objetivo del Acuerdo de Copenhague de limitar el aumento global de la temperatura a 2 °C. Para ello, propone tres escenarios distintos que afectarán a las emisiones de GEI hasta el año 2035, en función de la actuación de los gobiernos y de cómo las políticas que se implanten afectarán a la tecnología, el precio de los servicios energéticos y la conducta del usuario final.

La Figura 1.2 representa los tres escenarios de evolución de las emisiones de GEI planteados por la Agencia Internacional de la Energía, que se diferencian por los compromisos en materia energética adoptados en cada uno de ellos. Además, se representa la contribución potencial de las distintas opciones de mitigación en la reducción de las emisiones de GEI procedentes del sector energético, a lo largo de las próximas décadas.

El escenario central es el *Escenario de Nuevas Políticas*, que tiene en cuenta los extensos compromisos y planes respecto a política energética anunciados por los países en todo el mundo, incluidas las promesas de reducir las emisiones de GEI y los proyectos para retirar los subsidios a las fuentes fósiles de energía.

En el *Escenario de Políticas Actuales* (antes llamado Escenario de Referencia), no se considera ningún cambio de políticas respecto a las existentes a mediados de 2010.

Por otra parte, el *Escenario 450*, establece la meta de los 2 °C a través de la limitación de la concentración de GEI en la atmósfera a 450 ppm de CO₂e.

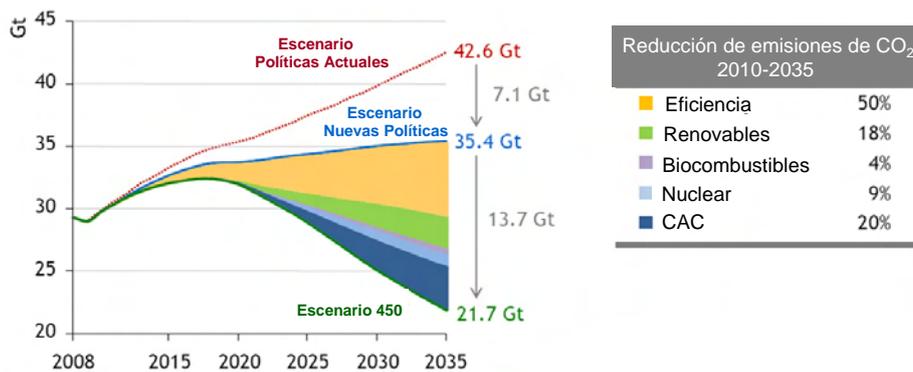
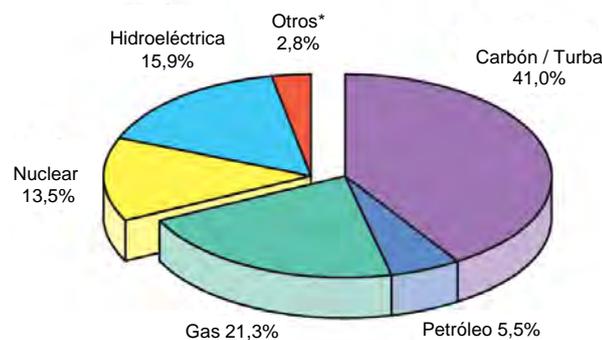


Figura 1.2. Contribución a la reducción de las emisiones globales de CO₂ de cada tecnología en el Escenario 450, respecto al Escenario de Nuevas Políticas [IEA, 2010b].

La única respuesta posible al cambio climático consiste en la adaptación a sus impactos y la reducción de las emisiones de GEI (mitigación). En la Figura 1.2 se observa que para lograr la reducción de emisiones de GEI, es necesaria la mitigación mediante un esfuerzo múltiple que comprende una eficiencia energética mayor, el aumento de la utilización de las energías renovables, el cambio a combustibles con un contenido menor de carbono (biocombustibles), la participación de la energía nuclear, y la implementación de las tecnologías de captura y almacenamiento de CO₂ (CAC). Se estima que la CAC puede llegar a reducir las emisiones de CO₂ en un 20 % en el año 2035.

La Figura 1.3 muestra el diagrama de sectores correspondiente a la participación de cada tipo de combustible, en la generación de energía eléctrica a nivel mundial en el año 2008. Se observa la gran dependencia de los combustibles fósiles para la generación de energía eléctrica, sobre todo a partir de carbón que representa el 41 % de la generación de electricidad mundial en ese año. El segundo lugar lo ocupa el gas natural con un porcentaje del 21 %, seguido de la energía hidroeléctrica y la nuclear.



*Otros: incluye geotérmica, solar, eólica, combustibles renovables y residuos, y calor.

Figura 1.3. Generación de energía eléctrica en el mundo por tipo de combustible en el año 2008 [IEA, 2010a].

En lo que respecta a la contribución de cada combustible a las emisiones globales de GEI de origen antropogénico en el año 2008, el carbón ocupa la primera posición (42,9 %), seguido del petróleo (36,8 %), gas natural (19,9 %) y otros combustibles (0,4 %) [IEA, 2010a].

La IEA prevé que los combustibles fósiles (petróleo, carbón y gas natural) seguirán siendo las fuentes predominantes de energía en el año 2035. El aumento previsible en la demanda energética, junto con factores de carácter económico y de seguridad en el suministro, supondrá la continuidad de los combustibles fósiles como pieza clave en la escena energética.

En el caso de España, el carbón adquiere una consideración especial ya que, excluyendo las renovables, es nuestra única fuente autóctona de energía. El desarrollo de las tecnologías de captura y almacenamiento de CO₂ (CAC) cobra en España una importancia prioritaria, por una parte por disponer de carbón autóctono que contribuye al autoabastecimiento energético, que en el año 2010 fue del 25,8 % y en el caso del carbón del 36,7 %, y por otra, por el compromiso global de nuestro país dentro de la Unión Europea y, en términos más generales, con el planeta [SABUGAL, 2008].

El compromiso de la Unión Europea en relación al Protocolo de Kioto consiste en reducir sus emisiones de CO₂ en un 8 % en el período 2008-2012, respecto a los niveles de emisión de 1990. En el caso de España dicho compromiso establece que puede aumentar sus emisiones en un 15 %. Sin embargo, diferentes circunstancias han hecho que España sea el país europeo que más se aleja de cumplir ese objetivo, siendo el porcentaje de aumento en el año 2008 del 40 %, aunque disminuyó al 27,8 % (318,6 Mt CO₂e) en el año 2009 debido, entre otros factores, a la crisis económica, al aumento de la generación basada en renovables y a la mejora de la eficiencia energética.

1.2. CAPTURA Y ALMACENAMIENTO DE CO₂ (CAC)

El consumo de energía primaria a nivel mundial depende en un 86 % de los combustibles fósiles, y esa dependencia no puede cambiar de forma repentina. Por ello, son necesarias actuaciones a corto y medio plazo que tengan como finalidad la mitigación del cambio climático. En este contexto las tecnologías CAC se plantean como un puente en el camino de transición del sistema energético actual, a un modelo energético basado en un desarrollo sostenible. De forma paralela es necesario el incremento de la eficiencia energética, y el desarrollo de las energías renovables.

El aumento de la demanda de energía, procedente especialmente de combustibles fósiles, por parte de las economías emergentes y los países en desarrollo, hace que la CAC tenga el potencial para la reducción del 90 % de las emisiones de CO₂, de las centrales de generación de energía eléctrica a partir de combustibles fósiles [MAROTO-VALER, 2011].

1.2.1. TECNOLOGÍAS DE CAPTURA DE CO₂

Las tecnologías CAC constan de tres etapas sucesivas: captura, transporte y almacenamiento. La captura de CO₂ conlleva un consumo energético asociado, lo que hace que la eficiencia global de todo el proceso de obtención de energía disminuya, al incrementarse el consumo de combustible.

La primera etapa de *captura*, consiste en la separación de CO₂ de los gases procedentes de las emisiones de grandes fuentes estacionarias. Se obtiene una corriente concentrada de CO₂ que posteriormente se comprime, y se transporta a su destino de almacenamiento. Actualmente existen distintas tecnologías de captura de CO₂ que permiten realizar esta separación. La Figura 1.4 muestra un esquema simplificado de los cuatro

sistemas básicos de captura de CO₂ aplicables a grandes fuentes estacionarias (centrales térmicas y procesos industriales en general).

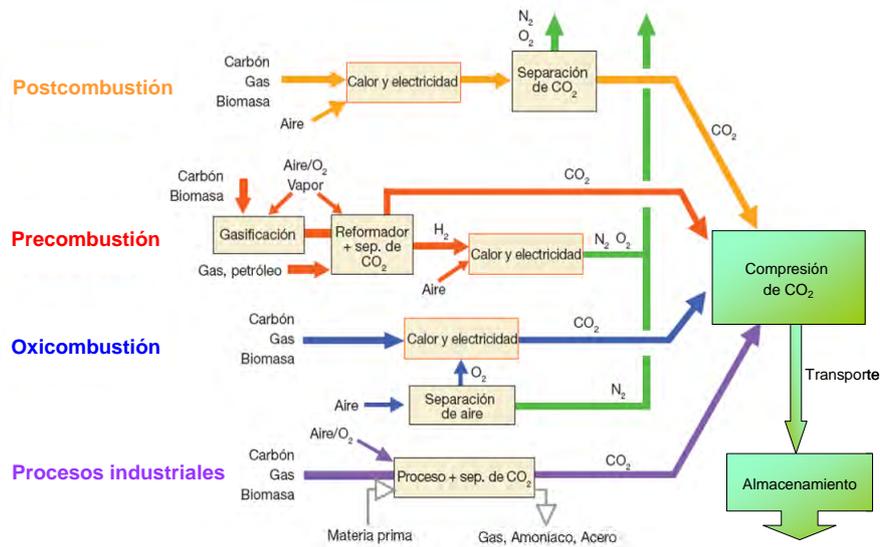


Figura 1.4. Sistemas de captura de CO₂. Adaptado de IPCC [IPCC, 2007].

En la Figura 1.5 se representa un esquema de la *captura postcombustión*; en este caso el objetivo es la separación del CO₂ que se encuentra diluido con el resto de componentes del gas de combustión, obtenido tras quemar con aire un compuesto carbonoso (combustible fósil o biomasa).

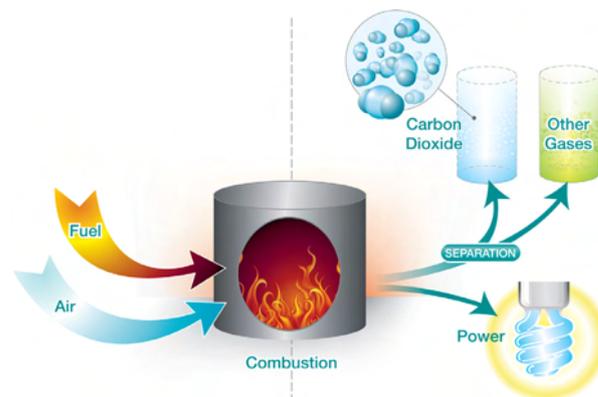


Figura 1.5. Captura de CO₂ postcombustion [CO₂CRC, 2011].

Los gases de combustión están compuestos fundamentalmente por N_2 , CO_2 y, en menor medida, O_2 , H_2O , SO_x , NO_x , partículas, etc. La concentración de CO_2 dependerá del tipo de planta y del combustible. Así por ejemplo, en una central térmica de carbón, la concentración de CO_2 en los gases de salida es del 12-14 % en volumen (base seca), mientras que en una central de gas es del orden del 3-5 % [IPCC, 2005].

La *captura precombustión* consta de dos etapas fundamentales: la primera consiste en la gasificación o reformado del combustible para generar gas de síntesis ($CO + H_2$), que se alimenta a un reactor catalítico que convierte el CO en CO_2 , generando más hidrógeno (reacción de desplazamiento de gas de agua, *water-gas shift*). La segunda etapa, de captura propiamente dicha, implica la separación del CO_2 (15 - 60 %), de una corriente gaseosa que contiene mayoritariamente H_2 y que se encuentra a 20 - 70 bar de presión (Figura 1.6).

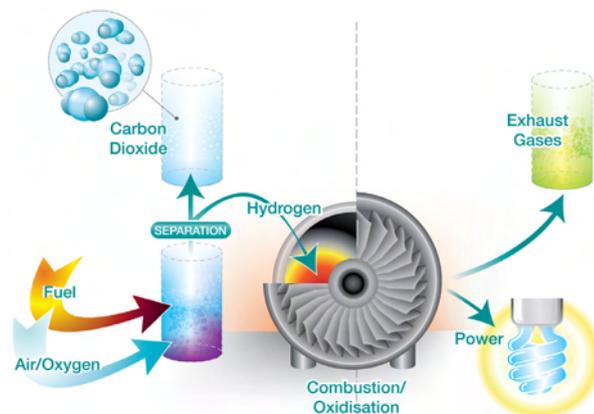


Figura 1.6. Captura de CO_2 precombustión [CO₂CRC,2011].

En la *oxicombustión* se quema el combustible en presencia de oxígeno puro en lugar de aire. Esto incrementa la concentración de CO_2 en el gas de combustión, obteniéndose una corriente compuesta mayoritariamente por CO_2 y H_2O , lo que simplifica la separación de CO_2 (condensación del

H₂O), para su posterior transporte y almacenamiento. El principal coste de esta tecnología radica en la planta de separación de aire (Figura 1.7).

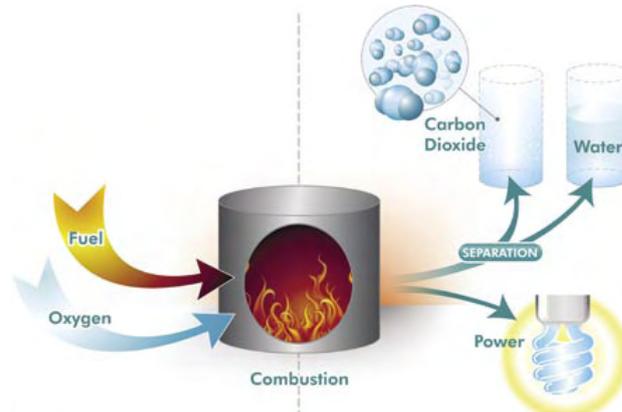


Figura 1.7. Captura de CO₂ oxidación [CO₂CRC, 2011].

La separación de CO₂ a partir de corrientes gaseosas en *procesos industriales*, tales como el refinado del gas natural o la producción de hidrógeno, se lleva a cabo desde hace más de 80 años. Sin embargo, una vez separado, este CO₂ se ventaba a la atmósfera, debido a que no existían incentivos para su almacenamiento.

Los procesos disponibles para la separación de gases se diferencian en función del principio que gobierna la separación. Así, se distinguen: absorción, adsorción, separación con membranas y destilación criogénica. A continuación se hará una descripción breve de cada uno de estos procesos, y su aplicación a las tecnologías de captura de CO₂.

Absorción

Este proceso se utiliza actualmente en la industria química para obtener CO₂ puro, a escala muy reducida en comparación a la que se precisaría en el caso de gases de combustión. El proceso se puede llevar a cabo por dos vías diferentes:

- Absorción química: se aplica a los gases cuando se encuentran a presión baja, como es el caso de los humos de combustión. El CO₂ reacciona con una base débil para formar un compuesto con enlace inestable, el cual se destruye fácilmente mediante calentamiento a temperatura moderada, liberando el CO₂ y regenerando el absorbente que es recirculado a la torre de absorción. Los absorbentes más utilizados son disoluciones de aminas como monoetanolamina (MEA) o dietanolamina (DEA).
- Absorción física: es más apropiada para la separación de gases que se hallan a presión media o elevada. El procedimiento es el mismo que en el caso anterior, con la diferencia de que el CO₂ se disuelve físicamente a temperatura moderada. La regeneración del absorbente se realiza por calentamiento y/o reducción de presión. Los disolventes comerciales más utilizados hoy en día son Selexol® y Rectisol®.

Este proceso presenta como desventajas principales los problemas de corrosión en las torres de absorción, la degradación del absorbente y el consumo elevado de energía para su regeneración, la corta vida del disolvente, etc.

Adsorción con sólidos

Mientras la absorción implica un proceso de disolución de un gas en un líquido, la adsorción es un proceso heterogéneo que implica un contacto gas-sólido. Esta interacción retiene las moléculas de CO₂ en la superficie, bien por enlaces débiles tipo van der Waals (fisisorción), o por reacción química con grupos superficiales (quimisorción).

Un proceso de adsorción con sólidos aplicado a la captura de CO₂, implica un proceso cíclico de adsorción de CO₂ y la regeneración posterior del adsorbente. Así, se distinguen dos tecnologías principales de adsorción:

- Adsorción con oscilación de presión (*Pressure Swing Adsorption, PSA*). Tras la etapa de adsorción el adsorbente es regenerado reduciendo la presión del lecho. Los ciclos de adsorción-regeneración con oscilación de presión se aplican comercialmente a la separación de CO₂ para la purificación de hidrógeno.
- Adsorción con oscilación de temperatura (*Temperature Swing Adsorption, TSA*). Tras la etapa de adsorción el adsorbente es regenerado aumentando la temperatura del lecho, normalmente mediante la introducción de una corriente de gas precalentada.

La ventaja principal de los procesos de adsorción radica en su simplicidad y su eficiencia energética. En la actualidad se trabaja en el desarrollo de adsorbentes más eficaces, selectivos, fácilmente regenerables y con costes menores, para su aplicación a procesos de captura de CO₂ pre y postcombustión.

Separación con membranas

En este proceso la corriente de gases se hace circular por una de las caras de la membrana, que realiza la separación según la afinidad químico-física hacia los diferentes componentes de la mezcla. El flujo de gas a través de la membrana viene determinado por la diferencia de presión a ambos lados de la misma. Existen membranas poliméricas comerciales para la separación de CO₂ a partir de corrientes gaseosas, y se utilizan principalmente en el refinado del gas natural.

Los sistemas que utilizan la separación con membranas son compactos y ligeros, no requieren etapa de regeneración, y tienen asociados costes de mantenimiento bajos, ya que no contienen partes móviles. La desventaja principal de la aplicación de las membranas a sistemas de captura, radica en que es necesario presurizar la alimentación para poder

llevar a cabo la separación. Por este motivo, su aplicación está orientada preferentemente a sistemas de captura precombustión.

Destilación criogénica

En este caso la separación se basa en la licuación de gases mediante etapas de compresión, refrigeración y expansión, y la destilación posterior del gas licuado para separarlo en sus distintos componentes. La ventaja principal de esta tecnología es que se obtiene directamente una corriente de CO₂ líquida, lista para su transporte. Sin embargo, se requiere un consumo elevado de energía para la refrigeración, y la necesidad de eliminar impurezas que puedan congelarse y bloquear el equipo. Los costes elevados hacen que esta tecnología no sea actualmente competitiva con otros procesos. La destilación criogénica podría ser aplicable a sistemas de captura precombustión, en los que las corrientes gaseosas a tratar están presurizadas y tienen un contenido en CO₂ relativamente alto.

1.2.2. CAPTURA DE CO₂ PRECOMBUSTIÓN MEDIANTE ADSORCIÓN CON SÓLIDOS INTEGRADA EN GICC

La potencialidad de la Gasificación Integrada en Ciclo Combinado (GICC) para alcanzar eficacias elevadas en la generación de energía eléctrica (en la actualidad del orden del 45%), hace que la captura de CO₂ precombustión se asocie a instalaciones GICC.

La captura de CO₂ en una central GICC ocurre antes de la combustión, bajo condiciones de presiones elevadas. Un ejemplo simplificado del proceso se representa en la Figura 1.8. Dicha figura muestra el esquema de las posibilidades de combinación, de forma modular, de las diferentes unidades a una central GICC para una configuración multiproducto.

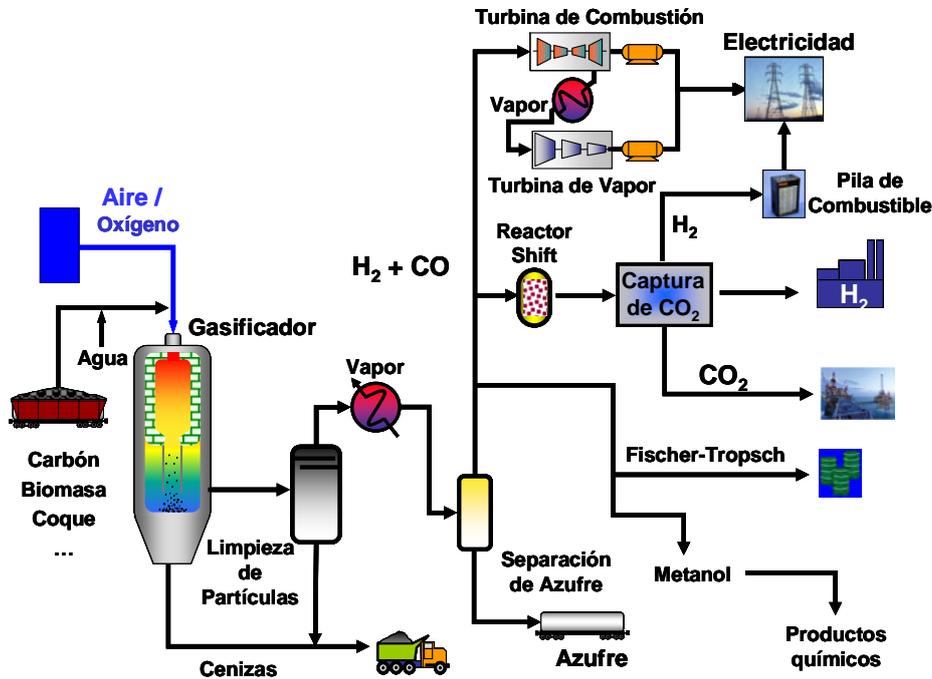


Figura 1.8. Configuración multiproducto de una central GICC.

En la gasificación, el combustible (carbón, gas natural, biomasa, residuos del procesado del petróleo), sufre una oxidación parcial a temperaturas elevadas, con oxígeno ó aire, y vapor de agua. Se producen toda una serie de reacciones primarias y secundarias, dando lugar a un gas que se conoce como gas de síntesis o *syngas*, que contiene principalmente monóxido de carbono (entre 40 y 65%) e hidrógeno (entre 25 y 37%), y por sus características puede usarse como combustible o como materia prima en procesos petroquímicos. El *syngas* contiene pequeñas cantidades de dióxido de carbono (CO₂), agua (H₂O), ácido sulfhídrico (H₂S) e impurezas, tales como metano (CH₄), amoníaco (NH₃), ácido cianhídrico (HCN), nitrógeno (N₂), argón (Ar) y cenizas; las cantidades son determinadas por la calidad del combustible empleado, el oxidante y la temperatura de gasificación (1.000 - 1.500 °C). Las reacciones principales que tienen lugar durante la gasificación se indican a continuación:

Reacciones de gasificación o “*water gas*”:

Primaria



Secundaria



Reacción de gasificación con dióxido de carbono o de “*Boudouard*”:



Reacción de hidrogenación o “*hidrogasificación*”:



Reacción de reformado con vapor o “*steam reforming*”:



Reacción de reformado seco o “*dry reforming*”:



Reacción de equilibrio agua-gas o “*water-gas shift*”:



Tras la gasificación, tiene lugar la limpieza de los gases (H_2S , cenizas, partículas) y el *syngas* puede utilizarse para aplicaciones diversas. En la configuración multiproducto, el hidrógeno podría ser utilizado con fines energéticos de índole variada, como por ejemplo consumido en refinerías y, en el futuro, en pilas de combustible para aplicaciones móviles (automoción), y estacionarias (producción de electricidad). El gas de síntesis, además de su combustión para la producción de electricidad, puede emplearse para la obtención de productos químicos como amoníaco (producto base para la fabricación de fertilizantes), urea, metanol, y combustibles líquidos (gasolina y diésel), mediante el proceso *Fischer-Tropsch*.

En el caso más habitual de que el *syngas* se destine a la producción de electricidad, el gas de síntesis limpio se quema en la turbina de combustión. El vapor generado en el enfriador del gas de síntesis, así como en el recuperador de calor de los gases de combustión, se expande en una turbina de vapor, y se dice que el proceso es un ciclo combinado de gas y vapor. En el caso en que el reactor y los sistemas auxiliares estén totalmente integrados al ciclo combinado, se designa la instalación como de Gasificación Integrada en Ciclo Combinado.

Para que se pueda realizar la captura de CO₂ precombustión, es necesario que el gas de síntesis sufra transformaciones adicionales. Ello implica la reacción del *syngas* con vapor de agua, en presencia de un catalizador para producir CO₂ y H₂, denominada reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS, acrónimo del inglés *water-gas shift*). Habitualmente, esta reacción catalítica tiene lugar en dos etapas, la primera en un reactor a temperaturas del orden de 320-500°C, los gases de salida se enfrían y se hacen reaccionar en un segundo reactor a temperaturas de 180-275°C.

El gas obtenido está compuesto fundamentalmente por una mezcla de CO₂ y H₂ (más del 90%), y pequeñas cantidades de otros gases (N₂, O₂, H₂Ov). La separación de CO₂ y H₂ se lleva a cabo mediante absorción física a presiones elevadas. Una vez llevada a cabo la separación de CO₂ y H₂, se comprime el CO₂, y se transporta al lugar de almacenamiento. Los lugares más aptos para ello son los acuíferos salinos, yacimientos de petróleo o gas agotados, así como yacimientos en los que aún quedan recursos pero que presentan dificultades en la extracción. Se trata de almacenamiento con el beneficio añadido de la recuperación de petróleo (la inyección de CO₂ diluye el petróleo, facilitando así su extracción). El CO₂ puede ser utilizado para otros usos comerciales, como bebidas carbonatadas y la producción de urea.

Como se ha comentado, actualmente la separación de CO₂ y H₂ con adsorbentes sólidos se utiliza para la purificación de H₂, tras la captura de CO₂ mediante absorción con líquidos; se obtiene así hidrógeno con más del 99% de pureza. En este sentido, la opción que se plantea en este trabajo para realizar la captura de CO₂ precombustión, directamente con adsorbentes sólidos en un proceso PSA, es una alternativa novedosa. Dicho proceso se llevaría a cabo a la salida del reactor *shift*, una vez eliminadas las impurezas. La purificación de H₂ mediante procesos PSA es una técnica comercial bastante extendida en la industria, sin embargo, como se mostrará en el Capítulo 5, se necesita desarrollar la tecnología para adaptarla a la captura de CO₂ a escala industrial. Esta es la aplicación a la que se destinarían los materiales preparados en el presente trabajo.

Actualmente existen cinco centrales térmicas GICC que utilizan carbón como combustible base, y 20 plantas que usan residuos de las refinerías de petróleo. Dos de las plantas que utilizan carbón como combustible principal se encuentran en Estados Unidos, cada una de ellas con unos 260 MWe de capacidad, una en Holanda de 284 MWe, otra en Japón de 250 MWe, y la de potencia mayor se encuentra en España (ELCOGAS) con 335 MWe. Las características principales de estas centrales se muestran en la Tabla 1.1.

Por otra parte también existen plantas de gasificación que capturan CO₂ para propósitos industriales, por ejemplo, *Tennessee Eastman* (EE.UU.), para la industria alimentaria y de bebidas; la refinería *Texaco* (Los Ángeles, California), para la recuperación mejorada de petróleo; ocho plantas de gasificación en China, para la producción de urea; *Coffeyville* (Kansas, EE.UU.), para la producción de urea, etc. [IEA , 2008].

Tabla 1.1. Características de las centrales GICC, actualmente en operación, que utilizan carbón como combustible principal

| Central | Wabash River | Polk | Willem Alexander | ELCOGAS | Nakoso |
|----------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|-------------------------------------|
| Localización | Indiana (EE.UU.) | Tampa (EE.UU.) | Buggenum (Holanda) | Puertollano (España) | Nakoso (Japón) |
| Año | 1996 | 1996 | 1997 | 1996 | 2007 |
| Capacidad neta (MWe) | 262 | 260 | 284 | 335 | 250 |
| Tipo gasificador | Lecho arrastrado | Lecho arrastrado | Lecho arrastrado | Lecho arrastrado | Lecho arrastrado |
| Oxidante | O ₂ | O ₂ | O ₂ | O ₂ | Aire enriquecido con O ₂ |
| Eficacia neta (%) | 40 | 36,7 | 43 | 42 | 42 |
| Combustible | Carbón/coque petróleo | Carbón/coque petróleo | Carbón | Carbón/coque petróleo | Carbón |

1.2.3. SITUACIÓN ACTUAL DE LA CAC: PROYECTOS Y COSTES.

En la actualidad existen cuatro proyectos CAC a gran escala, operando de una manera comercial. Tres de ellos -Sleipner, In Salah y Snøhvit- inyectan CO₂ procedente de instalaciones de extracción de gas natural, en las que se separa el CO₂ del gas natural que se destina al mercado. En el cuarto proyecto, Weyburn, el CO₂ proviene de una planta de gasificación de lignito, y se usa para incrementar la recuperación de petróleo. A continuación se detalla información sobre cada uno de ellos:

- Sleipner: se trata del primer proyecto mundial de CAC a escala comercial. El gas natural que se extrae del yacimiento de *Sleipner* en el Mar del Norte a 250 km de la costa noruega, tiene un porcentaje de alrededor del 10% de CO₂, que hay que reducir antes de su suministro a los consumidores. Para ello se trata el gas natural mediante absorción con aminas y se separa el CO₂. Debido a la imposición por parte de Noruega de un impuesto por la emisión de

CO₂ en instalaciones alejadas de la costa, que en el momento actual es de unos 50 \$/t, la compañía noruega Statoil empezó a inyectar a partir del año 1996, más de 1 Mt de CO₂ al año en la formación geológica Utsira, a unos 1.000 metros bajo el suelo marino. Se estima que dicha formación salina tiene un volumen del orden de 600 km³. Si solamente se utilizase un 1% de este espacio, sería suficiente para almacenar las emisiones de CO₂ de 20 centrales de carbón o 50 de gas natural de 500 MWe de potencia durante 50 años.

- In Salah: en el año 2004 la compañía Sonatrach (compañía nacional argelina de petróleo y gas), con la colaboración de BP (*British Petroleum*) y Statoil, comenzaron a inyectar 1 Mt de CO₂ anuales en la formación geológica Krechba, cerca de las instalaciones de explotación de gas natural, localizada en el Desierto del Sahara. El acuífero salino donde se inyecta el CO₂ se encuentra a 1.800 m de profundidad, y se estima que puede albergar unos 17 Mt de CO₂.
- Snøhvit: es la primera planta de gas natural licuado de Europa que además captura y almacena CO₂. La empresa noruega Statoil extrae gas natural impurificado con CO₂ del yacimiento Snøhvit en el Mar de Barents. El gas se conduce 160 km hasta su procesado en una planta de gas natural licuado situada cerca de la costa. En el año 2008 se empezó a reconducir e inyectar el CO₂ separado (unos 0,7 Mt CO₂/año) en la formación de arenisca Tubasen, a 2.600 m de profundidad del lecho marino.
- Weyburn: situada en Dakota del Norte (EE.UU), *Great Plains Synfuels* es una planta de gasificación de carbón que produce gas natural sintético y varios compuestos químicos. El CO₂ que se separa en la planta, se transporta 320 km por tubería, cruzando la

frontera con Canadá hasta el yacimiento de petróleo de Weyburn, donde se inyecta el CO₂ con el objetivo de mejorar la recuperación de petróleo (*EOR*, acrónimo del inglés *Enhanced Oil Recovery*).

1.2.3.1. Proyectos de CAC propuestos

En la base de datos del *Global CCS Institute* se desglosan un total de 328 proyectos a nivel mundial en distintas fases de desarrollo, desde evaluación hasta ejecución. Del total de proyectos, 80 son proyectos CAC a gran escala, de al menos 1 Mt de CO₂ al año. El 54% de estos 80 proyectos se enmarcan en el sector de la generación de energía, y la mayoría de ellos están previstos para centrales que utilizan carbón como combustible [GLOBAL CCS INSTITUTE, 2010].

La Figura 1.9 muestra la distribución de estos proyectos a gran escala en función de la tecnología de captura. En la categoría con mayor número de proyectos se encuentra la captura de CO₂ precombustión, con 33 proyectos que suponen el 41 %, 21 de los cuales se encuentran enmarcados en el sector de la generación de energía. La captura de CO₂ postcombustión cuenta con 22 proyectos (28 % del total), 18 de los cuales son del sector energético. La captura de CO₂ oxicomcombustión representa el 3 %, con 2 proyectos.

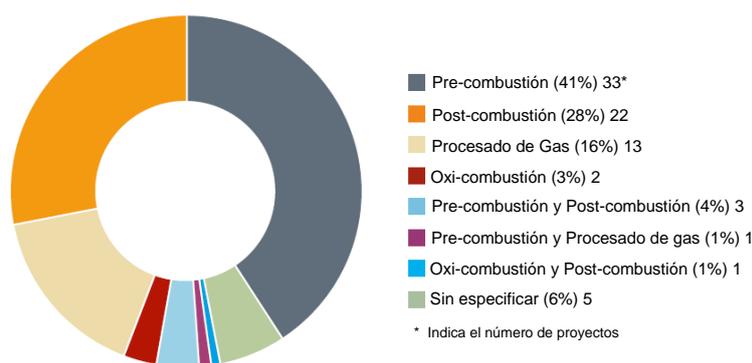


Figura 1.9. Proyectos CAC a gran escala (>1Mt CO₂/año) activos y/o planeados, clasificados por tipo de captura [GLOBAL CCS INSTITUTE , 2010].

La Tabla 1.2 muestra los proyectos CAC a gran escala en centrales eléctricas, y los proyectos a escala piloto a nivel mundial [MIT, 2011].

En los países de la Unión Europea, Canadá y Noruega, predominan los proyectos postcombustión mediante absorción, mientras que en EE.UU. y el resto del mundo la tecnología precombustión es la opción principal. A escala piloto existen dos plantas de generación de energía con sistema de captura precombustión. La primera de ellas es la GICC de Buggenum en Holanda, que está operando desde febrero de 2011, con captura de CO₂ mediante absorción con aminas. La segunda GICC con captura de CO₂ pertenece a la empresa ELCOGAS, S.A., en España (Puertollano), y opera desde septiembre de 2010 tratando el 2% del gas de síntesis generado.

La planta piloto de ELCOGAS consta de dos reactores catalíticos WGS, y se ha integrado un sistema de captura de CO₂ precombustión mediante absorción con aminas, seguido de un sistema PSA con 4 torres, para la purificación de H₂. La planta piloto de captura de CO₂ es la primera a escala industrial (14 MWe) que se pone en servicio en España, y también ha sido la primera a nivel mundial, integrada en una central GICC dedicada a la producción de electricidad.

Tabla 1.2. Proyectos globales de captura y almacenamiento de CO₂ [MIT, 2011]

| Proyectos de centrales eléctricas con CAC a gran escala en todo el mundo | | | | | | | |
|--|--------------------|-------------------|---------------|-----------------|-----------------------------|----------------|------------------|
| EE.UU. | | | | | | | |
| Nombre del Proyecto | Compañía | Combustible | Capacidad MWe | Proceso captura | Destino del CO ₂ | Inicio | Lugar |
| Mountaineer | AEP | Carbón | 235 | Post | Salina | 2016 | Virginia |
| TCEP | Summit Power | Carbón | 400 | Pre | EOR | 2014 | Texas |
| Trailblazer | Tenaska | Carbón | 600 | Post | EOR | 2014 | Texas |
| Kemper County | Southern | Carbón | 582 | Pre | EOR | 2014 | Mississippi |
| HECA | SCS | Coque Petróleo | 390 | Pre | EOR | 2014 | California |
| FutureGen | FutureGen Alliance | Carbón | 200 | Oxi | Salina | 2015 | Illinois |
| WA Parish | NRG Energy | Carbón | 60 | Post | EOR | 2017 | Texas |
| Sweeny Gasification | ConocoPhillips | Carbón | 680 | Pre | Salina / EOR | Por decidir | Texas |
| Taylorville | Tenaska | Carbón | 602 | Pre | Salina | En espera | Illinois |
| Antelope Valley | Basin Electric | Carbón | 120 | Post | EOR | En espera | Dakota del Norte |
| Canadá | | | | | | | |
| Nombre del Proyecto | Compañía | Combustible | Capacidad MWe | Proceso captura | Destino del CO ₂ | Inicio | Lugar |
| Boundary Dam | SaskPower | Carbón | 100 | Post | EOR | 2015 | Saskatchewan |
| Project Pioneer | TransAlta | Carbón | 450 | Post | Salina / EOR | 2015 | Alberta |
| Bow City | BCPL | Carbón | 1000 | Post | EOR | 2014 | Alberta |
| Belle Plaine | TransCanada | Coque Petróleo | 500 | Pre | Sin decidir | Sin decidir | Saskatchewan |
| Unión Europea | | | | | | | |
| Nombre del Proyecto | Compañía | Combustible | Capacidad MWe | Proceso captura | Destino del CO ₂ | Inicio | Lugar |
| Longannet | Scottish Power | Carbón | 300 | Post | EOR | 2014 | Reino Unido |
| Belchatow | PGE | Carbón | 250-858 | Post | Salina | 2015 | Polonia |
| Ferrybridge | SSE | Carbón | 500 | Post | Petróleo agotado | 2015 | Reino Unido |
| Janschwalde | Vattenfall | Carbón | 250 | Oxi | Salina | 2015 | Alemania |
| Maasvlkte | E.ON | Carbón | 1100 | Post | EGR | 2015 | Países Bajos |
| Porto Tolle | ENEL | Carbón | 660 | Post | Salina | 2015 | Italia |
| Compostilla | ENDESA | Carbón | 323 | Oxi | Salina | 2015 | España |
| Don Valley Power Project | 2CO | Carbón | 900 | Pre | EOR | 2015 | Reino Unido |
| Magnum | Nuon | Varios | 1200 | Pre | EOR/ EGR | 2020 | Holanda |
| Goldenbergwerk | RWE | Carbón | 450 | Pre | Salina | En espera | Alemania |

| Noruega | | | | | | | |
|----------------------|-----------------|--------------|---------------|--------------------|-----------------------------|----------|------------------|
| Nombre del Proyecto | Compañía | Combustible | Capacidad MWe | Proceso captura | Destino del CO ₂ | Inicio | Lugar |
| Husnes | Sargas | Carbón | 400 | Post | EOR | 2015 | Noruega |
| Mongstad | Statoil | Gas | 350 | Post | Salina | - | Noruega |
| Resto del Mundo | | | | | | | |
| Nombre del Proyecto | Compañía | Combustible | Capacidad MWe | Proceso captura | Destino del CO ₂ | Inicio | Lugar |
| GreenGen | GreenGen | Carbón | 250/400 | Pre | Salina | 2018 | China |
| NZEC | UK&China | Carbón | 460 | Pre | EOR | 2015 | China |
| Masdar CCS Project | Masdar | Gas | 400 | Pre | EOR | - | E. Árabes Unidos |
| Proyectos CAC Piloto | | | | | | | |
| Nombre del Proyecto | Compañía | Combustible | Capacidad MW | Proceso de captura | Destino del CO ₂ | Comienzo | Lugar |
| Schwarze Pumpe | Vattenfall | Carbón | 30 | Oxi | Gas Agotado | 2008 | Alemania |
| ECO2 Berger | Powerspan | Carbón | 1 | Post | Emitido | 2008 | OH, EE.UU. |
| Pleasant Prairie | Alstom | Carbón | 5 | Post | Emitido | 2008 | WI, EE.UU. |
| Mountaineer | AEP | Carbón | 30 | Post | Salina | 2009 | WV, EE.UU. |
| Shidongkou | Huaneng | Carbón | 0.1 Mt/año | Post | Comercial | 2009 | China |
| Lacq | Total | Petróleo | 35 | Oxi | Gas Agotado | 2010 | Francia |
| Brindisi | Enel &Eni | Carbón | 48 | Post | EOR | 2011 | Italia |
| PSE-CO ₂ | ELCOGAS | Carbón/coque | 14 | Pre | Emitido | 2010 | España |
| Buggenum | Vattenfall | Carbón | 20 | Pre | Emitido | 2011 | Holanda |
| Callide-A | CS Energy | Carbón | 30 | Oxi | Salina | 2011 | Australia |
| Plant Barry | S. Energy | Carbón | 25 | Post | EOR | 2011 | AL, EE.UU. |
| Ferrybridge | SSE | Carbón | 5 | Post | Petróleo Agotado | 2012 | Reino Unido |
| Mongstad | Statoil | Gas | 0.1 Mt/año | Post | Salina | 2012 | Noruega |
| Big Bend | Siemens | Carbón | 1 | Post | Emitido | 2013 | FL, EE.UU. |
| Belchatow | PGE | Carbón | 250 | Post | Salina | 2014 | Polonia |
| Karlshamn | E.ON | Carbón | 5 | Post | Emitido | 2014 | Suiza |
| Compostilla | ENDESA | Carbón | 30 | Oxi | Salina | 2015 | España |
| Kimberlina | Clean En. Syst. | Carbón | 50 | Oxi | Salina | - | CA, EE.UU. |

Oxi= Oxidación, Pre= Precombustión, Post= Postcombustión, EOR= Recuperación Mejorada de Petróleo, EGR= Recuperación Mejorada de Gas, Salina= Formación Salina, Gas Agotado= Reservas de Gas agotadas, Petróleo Agotado= Reservas de petróleo agotadas.

1.2.3.2. Costes de CAC

La *captura* de CO₂ representa la contribución mayor al coste total de la CAC. Aunque los costes de la captura y almacenamiento de CO₂ son elevados, las implicaciones y los costes medioambientales generados con el sistema energético actual, basado en centrales convencionales que emiten grandes cantidades de GEI a la atmósfera, serían mayores en el caso de no implantar la CAC.

En la evaluación de los costes, la calidad y el precio del combustible utilizado resultan muy significativos, y puede repercutir en un incremento del coste final estimado. Además, existen otros factores regionales como son el precio del suelo, lugar en el que se encuentra la instalación, políticas regionales, etc.

En comparación con una planta sin captura de CO₂, el coste de una planta con captura es mayor debido al aumento de los costes de inversión, la disminución de la eficiencia debido al consumo adicional de combustible para la planta de captura, el aumento de los costes de mantenimiento, y los costes adicionales de transporte y de almacenamiento.

Se estima que el coste de la CAC sea del orden de 25 €/t de CO₂ evitada (captura, transporte, y almacenamiento), cuando la tecnología haya alcanzado su estado comercial, aunque los valores encontrados en la literatura varían mucho [JOHNSSON, 2011].

A pesar de que los costes de inversión de capital para una central GICC sin captura de CO₂ son un 10 - 20 % mayores que los de una central equivalente de combustión de carbón pulverizado, la penalización o el coste por la instalación de un sistema de captura de CO₂ sería menor que en una central de carbón pulverizado.

El promedio de los *costes de CO₂ evitado* alcanzaría un valor de 30 €/t CO₂, tomando como referencia una planta GICC, pero podría variar

entre 20 €/t CO₂ y 44 €/t CO₂ en los países de la OCDE. Si se estima el promedio de los costes de CO₂ evitado, tomando como referencia una central de carbón pulverizado, el valor se incrementaría a 40 €/t CO₂ [IEA, 2011].

El coste del *transporte* de CO₂ se ve reducido cuanto mayor es el flujo de CO₂ a transportar. Una oportunidad para reducir costes en el transporte sería la combinación del CO₂ capturado en varias instalaciones en una gran tubería de conducción, y su traslado conjunto al lugar común de almacenamiento. La implementación de dicha tubería común puede resultar en un coste de transporte de menos de 0,8 €/t CO₂ [GLOBAL CCS INSTITUTE, 2011].

1.3. OBJETIVOS DEL TRABAJO

El presente trabajo se enmarca en el contexto de la **captura de CO₂ en sistemas precombustión** mediante **procesos de adsorción** reversible con sólidos.

La **adsorción con sólidos** constituye una de las **líneas prioritarias de investigación** en el contexto de la captura y almacenamiento de CO₂. Entre sus ventajas con respecto a otros procesos como la absorción con disolventes, se encuentran una mayor eficiencia y facilidad de regeneración del adsorbente por medio de ciclos de adsorción y desorción. La investigación actual en los procesos de adsorción de CO₂ se centra en el **desarrollo de adsorbentes de bajo coste** que sean selectivos con respecto a la separación de CO₂.

En este sentido, el ***Primer Objetivo*** de este trabajo ha sido la **preparación**, mediante procedimientos sencillos y respetuosos con el Medio Ambiente, **de adsorbentes carbonosos** que posean **capacidades elevadas de captura de CO₂** y que, al mismo tiempo, tengan unas **cinéticas** de adsorción-desorción **rápidas**. Además, se pretende que dichos materiales

sean de bajo coste, y que presenten buena resistencia mecánica, para su utilización en un número elevado de ciclos de adsorción-desorción.

El **Segundo Objetivo** de este trabajo ha sido la **determinación** de las **condiciones óptimas de tratamiento** (temperatura, tiempos de carbonización y de activación física con CO₂, porcentaje de aditivo para la síntesis, etc.), con objeto de obtener adsorbentes con capacidades elevadas de captura de CO₂. En este sentido, se ha evaluado la **influencia** de las **características texturales** de los adsorbentes preparados, **sobre la capacidad de adsorción de CO₂**, tanto a presión atmosférica como a presión elevada.

El **Tercer Objetivo** del trabajo ha consistido en la **evaluación de la selectividad** de los adsorbentes para la separación de CO₂ en mezclas CO₂/H₂ a presión elevada, características de **sistemas precombustión**.

El **Cuarto Objetivo** ha sido la **evaluación de los adsorbentes** que han presentado un comportamiento mejor en condiciones de equilibrio, en **procesos de adsorción-desorción** con variación de presión y temperatura, PTSA, para estudiar su **comportamiento cíclico** y establecer comparaciones entre los distintos materiales.

El OBJETIVO GENERAL del presente trabajo ha sido la producción de carbones activados a partir de polímeros orgánicos, con una elevada selectividad y capacidad de captura de CO₂, para su aplicación en la reducción de emisiones de CO₂ en gases precombustión.

2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En este Capítulo se describen las diferentes técnicas experimentales utilizadas para el desarrollo del presente trabajo.

2.1. ANÁLISIS TÉRMICO

Cuando un material es calentado o enfriado, su estructura y su composición química sufren cambios. Estas transformaciones se pueden medir, estudiar y analizar en función de la temperatura y/o el tiempo.

La Confederación Internacional para el Análisis Térmico y Calorimetría (ICTAC) define el *análisis térmico* como un conjunto de técnicas en las que una propiedad de la muestra se mide frente al tiempo o la temperatura, mientras que la muestra se somete a un programa de temperatura controlada [BILYEU, 2007; WARNE, 1992]. Esta definición ha sido adoptada por la IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) y por la ASTM (*American Society for Testing Materials*).

Entre las técnicas de análisis térmico utilizadas en este trabajo, destacan la *termogravimetría* (TG), y las técnicas acopladas de análisis térmico y análisis de gases evolucionados en los procesos en estudio (técnicas AG). En este trabajo se ha utilizado la termogravimetría acoplada a la *espectroscopía infrarroja* (TG-IR).

El análisis termogravimétrico consiste en la medida de la variación de masa de una muestra cuando ésta se somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada, en función de la temperatura o del tiempo. El equipo de medida es el analizador termogravimétrico o *termobalanza*.

El análisis termogravimétrico es ampliamente utilizado para el estudio de la descomposición térmica, especialmente de sistemas multicomponente. En el caso de los materiales poliméricos, como los que se describen en el presente trabajo, la estabilidad térmica o la resistencia a la degradación por efecto de la temperatura, está relacionada con el grado de

curado, debido a que las energías de los enlaces aromáticos tienden a ser mayores que las de estructuras lineales insaturadas. Esta premisa puede ser muy útil a la hora de relacionar la cinética de la descomposición térmica con la reacción de curado.

Se puede decir, por tanto, que la termogravimetría tiene una gran variedad de aplicaciones, entre las que destacan:

- Estudios composicionales.
- Estudios de descomposición y estabilidad térmica.
- Determinación de purezas.
- Determinación de contenido de humedad, materia volátil y cenizas.
- Estudios de gasificación de muestras carbonosas.
- Estudios cinéticos.

Existen varios tipos de balanzas utilizados en el análisis termogravimétrico. En la Figura 2.1 se pueden ver algunos de los diseños más comunes: *cantilever* (eje que se mueve verticalmente), *beam* (con un punto de apoyo), *spring* (movimiento vertical de la muestra sujeta a la zona superior), *torsión* (en la que gira el eje en sentido rotatorio), y *null-point o punto cero* (en la que el cambio de masa de la muestra se compensa de forma que la muestra no se mueve).

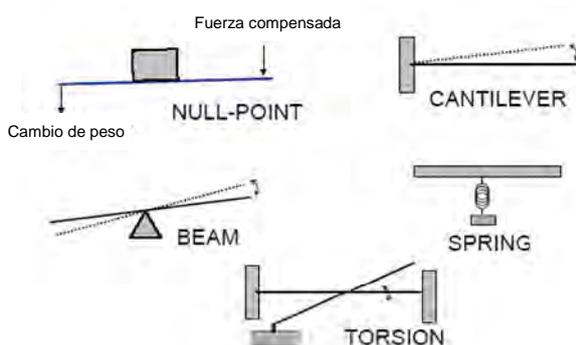


Figura 2.1. Tipos de balanzas más utilizadas [MARTÍNEZ ROCA, 2007].

Las balanzas de punto nulo son las más utilizadas en TG. En este sistema, cuando un cambio de masa en la muestra provoca una desviación de la horizontalidad en el fiel de la balanza, un sensor detecta dicha desviación desencadenando una fuerza correctora que devuelve la balanza a su estado normal (*posición cero o punto nulo*) [MARTÍNEZ ROCA, 2007].

La representación de los datos de variación de masa con la temperatura, o con el tiempo, recibe el nombre de curva termogravimétrica o *curva TG*. La variación de masa se puede expresar directamente en unidades de masa (mg) o bien en porcentaje. La primera derivada de la curva TG recibe el nombre de curva termogravimétrica derivada o *curva TGD*. Esta curva representa la velocidad de pérdida de masa frente a la temperatura o al tiempo. En la Figura 2.2 se observa una curva TG teórica (Figura 2.2a) y su correspondiente curva TGD (Figura 2.2b).

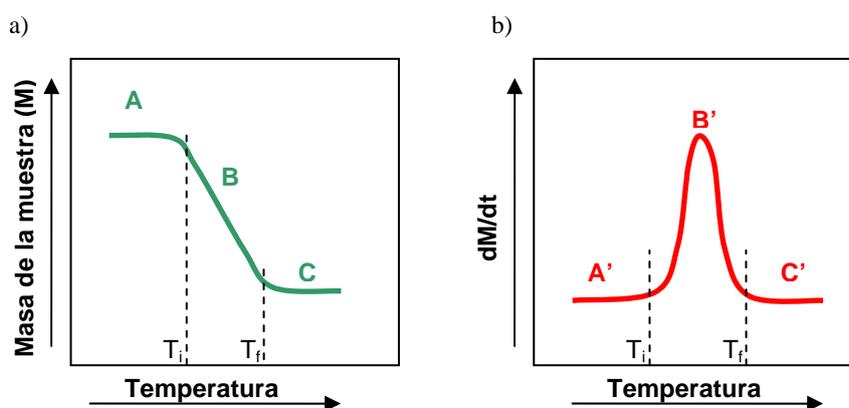


Figura 2.2. Curva TG teórica (a) y su correspondiente curva TGD (b).

En la curva TG (Figura 2.2a) se distinguen tres zonas: una primera etapa a baja temperatura en la que no existe pérdida de masa (A), una zona de pérdida de masa (B), y una última etapa en la que la masa vuelve a estabilizarse (C). La curva TGD permite identificar la temperatura a la cual tiene lugar la mayor velocidad de pérdida o ganancia de masa, y permite

además discernir con mayor facilidad que en la curva TG, procesos que se solapan en un intervalo de temperatura.

La temperatura inicial (T_i) representa la temperatura más baja a la que comienza a detectarse un cambio de masa por la termobalanza, y la temperatura final (T_f) representa la temperatura a la que aparentemente la descomposición ha finalizado. Sin embargo, estas temperaturas no tienen significado absoluto, ya que dependen de las condiciones del experimento. Así, la velocidad de calentamiento y la atmósfera en la que se lleva a cabo el experimento afectarán a estos valores.

Dispositivo experimental utilizado en este trabajo

En el presente trabajo se ha utilizado como dispositivo experimental una termobalanza Setaram TGA92. En la Figura 2.3 se representa un esquema de la termobalanza. Como se puede observar, la muestra queda suspendida de uno de los brazos de la balanza en el interior del horno. En un punto suficientemente próximo, se encuentra un termopar que mide la temperatura de la muestra.

Los gases se pueden alimentar por dos entradas distintas: una en la cabeza de la termobalanza (alimentación superior), por la que sólo se debe introducir gas inerte para preservar el mecanismo de la balanza, y otra en la parte superior del horno (alimentación lateral) por la que se introducen los gases reactivos. En cualquier caso, el flujo de gas en el interior del horno es siempre axial, ya que el gas se introduce por la parte superior del mismo y sale por su parte inferior.

Las principales variables experimentales que influyen en los resultados que se obtienen son la velocidad de calentamiento y la atmósfera utilizada; si bien otros factores que pueden afectar son la geometría y material del crisol, el horno, la cantidad de muestra, y el tamaño de partícula. Los crisoles utilizados en este trabajo han sido de platino, que se trata de un

material muy buen conductor, con lo que los gradientes de temperatura se minimizan y esto facilita la resolución de los picos detectados.

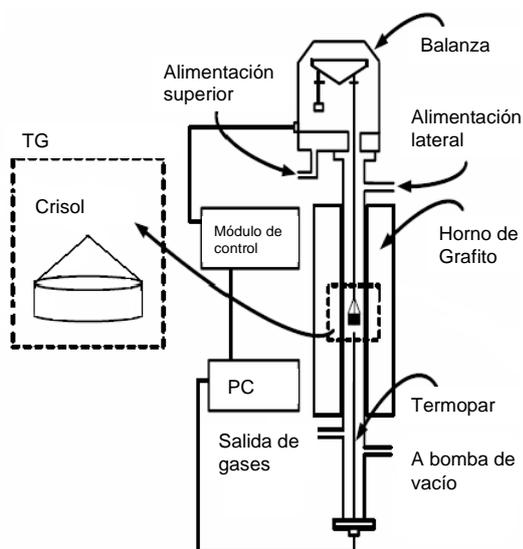


Figura 2.3. Esquema de la termobalanza Setaram TGA92.

Por otro lado, las fluctuaciones aleatorias del mecanismo de la balanza, efectos electrostáticos, inducción, empuje, turbulencia, convección, medida errónea de la temperatura de la muestra, y reacción entre la muestra y el crisol, son las fuentes más comunes de error en termogravimetría que pueden dar lugar a inexactitud de los resultados experimentales [DODD, 1987]. Los tres primeros tipos de error quedan subsanados con una termobalanza bien diseñada y ubicada en un lugar adecuado, lejos de fuentes de calor y vibraciones. El efecto del empuje se refiere a la ganancia de masa aparente del crisol vacío cuando se somete a calentamiento. Aunque en la mayoría de las termobalanzas modernas este efecto es despreciable, puede ser corregido en caso necesario realizando un blanco del experimento con el crisol vacío. Para limitar los efectos de la turbulencia y convección, se deben evitar velocidades de calentamiento y flujos de gases excesivamente

elevados. El termopar ha de estar siempre lo más cerca posible de la muestra, para evitar errores en la medida de la temperatura.

Técnica de acoplamiento TG-IRTF

El acoplamiento de la termogravimetría con el análisis de gases (TG-AG), permite relacionar las pérdidas de masa registradas en la termobalanza con las especies gaseosas generadas, aportando información de la naturaleza química de los procesos que tienen lugar durante el calentamiento o enfriamiento.

En las técnicas TG-AG, el análisis de los gases se puede llevar a cabo en continuo (una señal representativa de la concentración de un producto en la corriente gaseosa es registrada en función del tiempo y/o temperatura), o bien de forma discontinúa (se recoge una porción del gas emitido durante un intervalo de temperatura/tiempo, y se analiza a posteriori). En la primera categoría entran aquellos dispositivos de análisis que son capaces de registrar el cambio de la naturaleza del gas de forma continua, con tiempos cortos de análisis, como la espectrometría de masas (MS) o la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (IRTF), en la que un espectro puede ser generado cada pocos segundos.

En las interfases TG-AG se han de tener en cuenta una serie de factores: la toma de muestra del analizador ha de ser representativa de la atmósfera próxima a la muestra, el tiempo de transporte ha de ser lo menor posible para lograr simultaneidad TG-AG (tiempos largos debidos a un volumen de capilar excesivo, están asociados a pérdidas de resolución por ensanchamientos de pico), y para evitar reacciones secundarias. Además, la línea de transferencia ha de ser lo más inerte posible (puede ser necesario calentar para evitar problemas de adsorción y condensación). Generalmente los flujos de gases óptimos para la termobalanza y el analizador de gases no

coinciden, de modo que el analizador sólo toma una fracción de los gases evolucionados.

La espectrometría de masas (MS) y la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (IRTF) son las técnicas más ampliamente utilizadas en TG-AG debido a su elevada sensibilidad y versatilidad. En TG-IRTF, el análisis de los gases en continuo da como resultado una serie de espectros, correspondiendo cada uno a un tiempo dado del experimento. Al seleccionar una región espectral representativa de una especie gaseosa, el ordenador reconstruye el perfil de su evolución en el tiempo. La medida de la absorción IR de todos los gases emitidos, a lo largo del experimento, recibe el nombre de *reconstrucción Gram-Schmidt*, y puede ser comparada con la curva TGD.

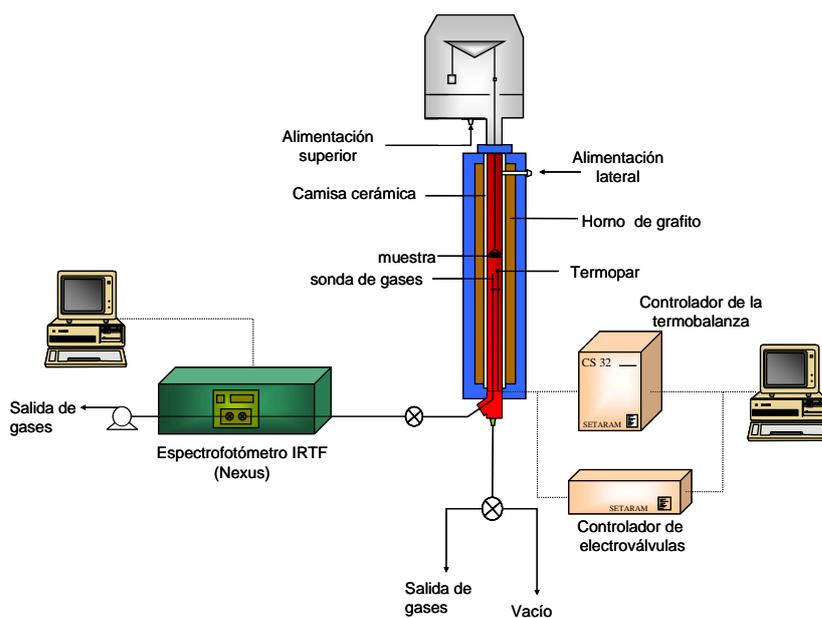


Figura 2.4. Esquema del conjunto TG-IRTF.

En el presente trabajo, se ha utilizado la técnica IRTF para analizar los gases de salida de la termobalanza. En el dispositivo experimental TG-IRTF (Figura 2.4), integrado por la termobalanza Setaram TGA92 y un

espectrofotómetro IRTF Nicolet Nexus, la toma de muestra se realiza en continuo, a través de una sonda de gases situada en el interior del horno y muy próxima a la muestra. La sonda de gases desemboca en un capilar (calentado a 200 °C) que alimenta la interfase TG-IRTF del espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier.

En este trabajo, la técnica TG-IRTF se ha aplicado al análisis de la estabilidad térmica de los materiales para su caracterización, mientras que la termogravimetría se ha empleado en la evaluación de la capacidad de captura de CO₂ de los materiales a presión atmosférica y a distintas temperaturas.

2.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER

La *radiación infrarroja (IR)* comprende la región del espectro electromagnético entre longitudes de onda (λ) de 0,78 a 1000 μm . El espectro IR se divide en tres regiones: IR cercano (12.800-4.000 cm^{-1}), medio (4.000-200 cm^{-1}) y lejano (200-10 cm^{-1}).

Cuando una molécula absorbe radiación infrarroja incrementa su energía interna y, como consecuencia, se producen cambios en la energía vibratoria y rotacional de dicha molécula.

La finalidad de la técnica de espectroscopía infrarroja, es el análisis de los grupos funcionales que contiene el material objeto de estudio. Esto es posible debido a que cada grupo funcional absorbe unas frecuencias de radiación infrarroja características. Si se representan la intensidad de radiación infrarroja frente a la frecuencia, *espectro infrarrojo*, se pueden identificar los diferentes grupos químicos de la muestra. El espectro obtenido expone las frecuencias a las que la muestra absorbe la radiación infrarroja, en forma de picos o bandas de absorción características de cada uno de los grupos funcionales que están presentes en la muestra. Por lo tanto, a partir

del espectro se puede obtener información acerca del tipo de enlaces que hay presentes.

El espectro de una determinada muestra se obtiene haciendo incidir un haz de luz IR sobre ésta, y registrando la cantidad de energía absorbida para cada longitud de onda, mediante un detector que mide la disminución de la intensidad luminosa. Sin embargo, existen ciertas dificultades en la técnica, debido a que ningún detector infrarrojo conocido puede monitorizar con la precisión suficiente, la frecuencia y la intensidad de la radiación infrarroja de manera simultánea.

Existen dos variantes que logran resolver este problema de manera práctica: la técnica dispersiva (haz monocromático), y la técnica de Transformada de Fourier (haz policromático). En la actualidad, los espectrofotómetros IRTF han desplazado a la técnica dispersiva, ya que presentan mejor resolución y sensibilidad.

La Figura 2.5 muestra el esquema de un espectrofotómetro IRTF, que consta de tres partes: una fuente de luz IR, un *interferómetro de Michelson* y un detector. El interferómetro es la pieza distintiva de los espectrofotómetros IRTF y consta, a su vez, de tres elementos: un divisor del haz de luz, un espejo fijo y un espejo móvil. El divisor (placa semitransparente) divide el haz IR en dos haces de aproximadamente la misma energía. Estos haces son reflejados por los dos espejos, el situado frente a la trayectoria del haz original (espejo móvil) y el otro perpendicular a la misma (espejo fijo), de modo que ambos vuelven a interferir en el divisor, donde la mitad de cada haz regresa a la fuente mientras que la otra mitad se fusiona para dar lugar a un único haz que se focaliza hacia la muestra, donde tendrá lugar la absorción selectiva. La radiación no absorbida por la muestra va al detector.

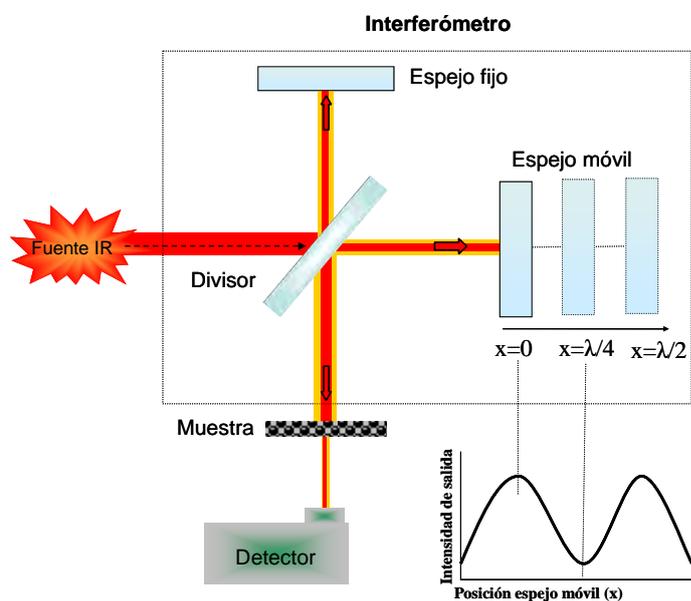


Figura 2.5. Esquema del funcionamiento de un espectrofotómetro IRTF.

Como puede observarse en la Figura 2.5, para una radiación monocromática, por cada desplazamiento de $\frac{1}{4}$ de longitud de onda, el ciclo de interferencias constructivas y destructivas se repite dando como resultado una onda de tipo sinusoidal, cuya frecuencia está determinada por la posición del espejo móvil. La representación de la intensidad frente al tiempo durante el barrido del espejo, recibe el nombre de *interferograma*. Cuando la radiación es policromática, el interferograma resultante es la superposición de los interferogramas correspondientes a cada frecuencia individual.

El interferograma carece de interpretación práctica en su forma original. Para subsanar este déficit, el detector se encargará de traducir esta señal en una señal eléctrica, que es convertida en un espectro IR convencional, mediante aplicación de la función matemática de la *Transformada de Fourier*. Actualmente los programas informáticos realizan

este tratamiento matemático de forma rápida y exacta, permitiendo detectar simultáneamente todas las longitudes de onda sin que se solapen.

La espectroscopía IR se usa extensamente en la identificación de compuestos y en el análisis de grupos funcionales de mezclas complejas. Su utilización en el estudio de sólidos opacos (muy absorbentes), ha estado condicionada por la limitación de los espectrofotómetros dispersivos, debido a las bajas energías del haz IR. La comercialización de espectrofotómetros IRTF ha supuesto un gran avance en el estudio de la estructura de sólidos.

En el presente trabajo, se ha aplicado la espectroscopía IRTF en la zona del IR medio, comprendida entre 4000 y 600 cm^{-1} , al análisis de gases en continuo.

Espectroscopía IRTF de gases

En esta metodología para el análisis IRTF de gases deben tenerse en cuenta la resolución (en este dispositivo la resolución mínima es de 4 cm^{-1}), el ensanchamiento por presión y la adsorción (algunos gases, fundamentalmente polares, tienden a adsorberse en las paredes de la celda, interfiriendo en el análisis). El *ensanchamiento por presión*, característico del análisis de gases, consiste en el aumento de la intensidad de la banda de absorción debido a un incremento de presión en la celda, y afecta a la precisión del análisis cuantitativo. Para amortiguar el efecto del ensanchamiento se suele trabajar en condiciones de sobrepresión en la celda.

En el análisis de gases se emplea una celda, generalmente calefactada, donde la presión de trabajo está limitada por debajo de 1 atm, que puede ser de paso simple o múltiple, según la longitud de paso óptico que se requiera para el análisis. Generalmente, cuanto menores son las concentraciones de gas a analizar, mayor será el paso óptico requerido.

En el presente trabajo, el análisis IRTF de gases se realiza en continuo por lo que la celda de gases se integra dentro de una interfase (TG-IRTF), que está unida a la termobalanza a través de un capilar calefactado para la toma de muestra. El espectrofotómetro IRTF utilizado para el análisis de gases es un Nicolet Nexus, provisto de un detector de sulfato de triglicina deuterado (DTGS) y ventanas de KBr, en una celda de paso simple (0,2 m) que se mantiene a una temperatura constante de 225 °C. Se trabaja con una resolución espectral de 4 cm^{-1} , a razón de 200 interferogramas por espectro, lo que se traduce en una resolución temporal de 106 s. La bancada se purga con aire seco carente de CO_2 , por lo que se minimiza su posible interferencia en el análisis. Para favorecer el flujo a través de la celda de gases, se ha instalado una pequeña bomba a la salida de la misma, y el capilar que une la termobalanza con el IRTF se encuentra a 200 °C, temperatura ligeramente inferior a la de la celda.

En la Figura 2.6 se muestra una imagen del dispositivo TG-IRTF empleado.

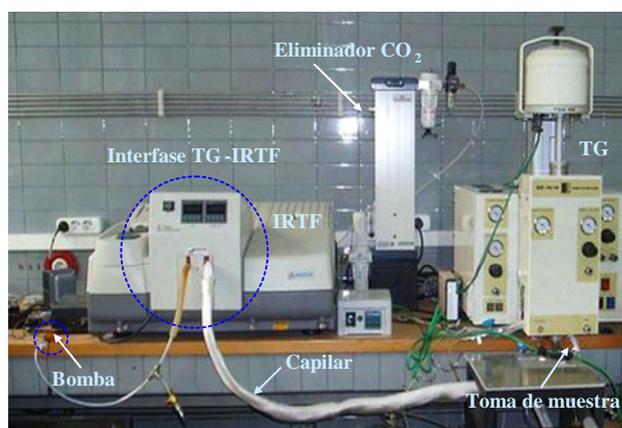


Figura 2.6. Imagen del dispositivo experimental TG-IRTF empleado en este estudio.

El análisis IRTF de gases en continuo da como resultado una serie espectral, donde cada espectro de la serie corresponde a un tiempo dado del

experimento. Como ya se ha comentado anteriormente, al seleccionar una región espectral representativa de la especie que se desea estudiar, se obtiene su evolución con el tiempo. En la Tabla 2.1 se muestran las bandas espectrales seleccionadas para seguir la evolución de especies gaseosas durante los experimentos de TG-AG.

Tabla 2.1. Bandas espectrales características para el análisis IRTF de gases en continuo

| Gas | Bandas (cm ⁻¹) |
|--|----------------------------|
| CO ₂ | 2381-2344; 667 |
| CO | 2209-2159 |
| H ₂ O | 3900-3500; 1800-1300 |
| NH ₃ | 965, 930 |
| CH ₄ | 3011-3017 |
| Etilenglicol (C ₂ H ₆ O ₂) | 1076-1039 |
| Metanol (CH ₃ OH) | 1076-1062 |
| Fenol/o-cresol | 754-738 |

2.3. ADSORCIÓN FÍSICA DE GASES

Según la IUPAC, la textura se define como la geometría detallada del espacio hueco en el interior de las partículas [SING, 1985].

Cuando una superficie sólida entra en contacto con un gas o un líquido, la concentración del mismo en la superficie del sólido siempre es mayor que en el seno de la fase fluida. Este proceso se denomina *adsorción*. La sustancia adsorbida recibe el nombre de *adsorbato* y la sustancia en la que se adsorbe, *adsorbente*.

La adsorción es un proceso exotérmico. En función de la magnitud de las fuerzas de interacción entre el sólido y las moléculas de gas, que ven de esta forma modificada su energía potencial en función de la proximidad al

sólido, se distingue entre adsorción física o fisisorción, y adsorción química o quimisorción.

La *adsorción física* se caracteriza por interacciones débiles, tipo van der Waals, con distribuciones electrostáticas de naturaleza polar según la naturaleza del sólido y del adsorbato. La fisisorción no tiene energía de activación debido a que se trata de un proceso físico, por lo que la velocidad de adsorción es muy rápida, incluso a temperaturas bajas, excepto en el caso de adsorción en materiales microporosos donde puede estar retardada por la lenta difusión del adsorbato.

La *quimisorción*, sin embargo, implica una reacción química, por lo que la unión adsorbato-adsorbente es mucho más fuerte. Mientras el calor de adsorción de la fisisorción no excede valores de 20 kJ mol^{-1} , la quimisorción alcanza valores de entre 40 y 400 kJ mol^{-1} . La quimisorción tiene energía de activación, por lo que la velocidad de adsorción puede ser más lenta y depende de la temperatura de adsorción.

Una diferencia notable entre ambos procesos es que la adsorción física es inespecífica y tiene lugar en cualquier sistema adsorbato-adsorbente, mientras que la adsorción química es específica. El tipo de adsorción dependerá de la naturaleza del adsorbato y del adsorbente, la reactividad de la superficie, y la temperatura de adsorción. Cuando no se tiene certeza del tipo de adsorción involucrada en el proceso, o en casos donde tanto fisisorción como quimisorción tienen lugar en cantidades apreciables, se recomienda usar el término de *sorción* [BANSAL, 2005].

Cuando una superficie sólida se pone en contacto con un gas, las moléculas del gas colisionan con la superficie del sólido, de modo que algunas son adsorbidas. Al inicio del contacto, la superficie del sólido está libre, por lo que la velocidad de adsorción es rápida, pero a medida que se recubre dicha superficie, la velocidad de adsorción disminuye, aumentando

así la velocidad de desorción. Con el tiempo se alcanza un equilibrio dinámico, en el que el número de moléculas adsorbidas es igual al número de moléculas desorbidas. Se dice entonces que el sólido está en equilibrio de adsorción con el gas. Para un sistema adsorbente-adsorbato dado, la cantidad de adsorbato adsorbida en el equilibrio es función de la presión y la temperatura.

Si la temperatura se mantiene constante, la cantidad adsorbida para un sistema adsorbente-adsorbato dependerá sólo de la presión. La representación gráfica de la cantidad adsorbida frente a la presión se conoce como *isoterma de adsorción*. Generalmente la presión se expresa en términos de *presión relativa* (p/p^0), donde p^0 es la presión de vapor (o de saturación) del adsorbato a la temperatura de operación.

La accesibilidad de un adsorbato al sistema de poros del adsorbente depende del tamaño molecular del adsorbato y del tamaño del poro. La IUPAC clasifica los poros de acuerdo a su tamaño, en: *microporos* (ancho de poro menor de 2 nm), *mesoporos* (entre 2 y 50 nm) y *macroporos* (mayor de 50 nm) [SING, 1985].

La mayoría de las isotermas de adsorción pueden ser clasificadas, según su forma, en seis tipos, tal y como se muestra en la Figura 2.7. Esta clasificación, recomendada por la IUPAC, procede de la clasificación original de Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT) [BRUNAUER, 1940].

La isoterma de *Tipo I*, representada por la ecuación de la isoterma de Langmuir, puede ser debida a la existencia de quimisorción, adsorción en microporos, adsorción en disolución, o adsorción física en superficies muy homogéneas. La cantidad adsorbida tiende a un valor asintótico que depende del volumen de microporos accesible al adsorbato.

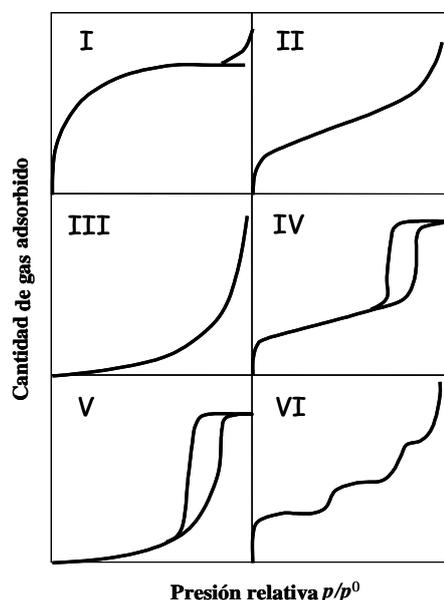


Figura 2.7. Clasificación de las isothermas de adsorción recomendada por la IUPAC [SING, 1985].

Las isothermas de *Tipo II* son características de adsorción en monomulticapa en sólidos no porosos o macroporosos, que presentan heterogeneidad superficial. El *Tipo IV* corresponde a sólidos mesoporosos. Es igual a la isoterma de Tipo II a bajas presiones y se caracteriza por su ciclo de histéresis (a partir de $p/p^0 \approx 0,4$), asociado a fenómenos de condensación capilar en mesoporos. Los *Tipos III* y *V* representan interacciones débiles adsorbente-adsorbato. El *Tipo VI* corresponde a la adsorción en multicapa en etapas perfectamente definidas. Los tres últimos tipos de isoterma no son frecuentes.

Los ciclos de histéresis pueden presentar geometrías distintas, clasificándose generalmente de acuerdo a las recomendaciones de la IUPAC [SING, 1985], en cuatro categorías como se muestra en la Figura 2.8. Aunque no se puede establecer una correspondencia exacta, cada una de estas categorías está asociada a una estructura porosa distinta. Así, los bucles *Tipo H4* se asocian a poros estrechos en forma de rendija, típicos de carbones

activados. Los bucles de *Tipo H3* están asociados a poros en forma de rendija en aglomerados laminares, y los de *Tipo H1* están asociados a distribuciones estrechas de tamaño de poro, presentes en aglomerados de esferas uniformes. En los bucles de *Tipo H2*, la distribución de tamaño de poro y su forma no está bien definida. En el pasado se atribuían a poros con forma de cuello de botella, aunque hoy en día se atribuyen a efectos de interconexión en la red porosa.

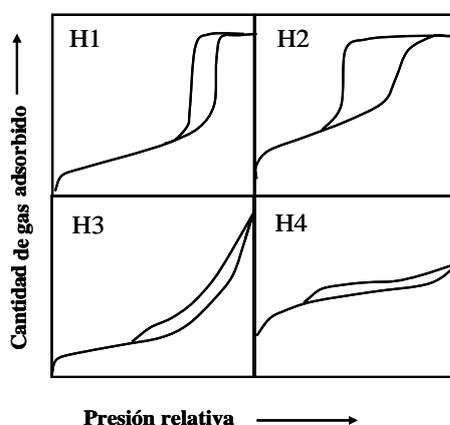


Figura 2.8. Tipos de ciclos de histéresis [SING, 1985].

La adsorción de gases se emplea habitualmente para determinar la superficie específica y la distribución de tamaños de poro de gran variedad de materiales sólidos, como adsorbentes industriales, catalizadores, pigmentos, materiales cerámicos y de construcción.

En el presente trabajo, se han determinado las isothermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ y de CO_2 a $0\text{ }^\circ\text{C}$, en un equipo volumétrico, TriStar 3000, de Micromeritics. Asimismo, se han determinado las isothermas de adsorción de CO_2 y de H_2 , hasta presiones de 30 y 40 bar, respectivamente, en una balanza de suspensión magnética Rubotherm-VTI.

2.3.1. DETERMINACIÓN DE LA SUPERFICIE ESPECÍFICA Y DEL VOLUMEN DE POROS

El cálculo de la superficie específica de un sólido a partir de su isoterma de adsorción, se basa en la determinación indirecta del número de moles de adsorbato que completa una *monocapa* (n_m) sobre su superficie libre. El *área superficial* (A_s) puede calcularse usando el valor del área que ocupa el adsorbato según su empaquetamiento en la superficie (a_m) tal y como se muestra en la ecuación 2.1, donde N_A es el número de Avogadro. El área superficial específica (a_s) es el área superficial referida a la masa de adsorbente

$$A_s = n_m \times N_A \times a_m \quad (2.1)$$

El *método de Brunauer, Emmet y Teller (BET)*, [BRUNAUER, 1938] es el más ampliamente utilizado para la determinación de la superficie específica, a pesar de las simplificaciones excesivas de la teoría del modelo. Resulta de aplicación en las isotermas de tipo II y IV en las que existe el fenómeno de llenado multicapa (cf. Apartado 3.2.2).

El cálculo del área BET se realiza a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno a -196°C , y se asume que a_m tiene un valor de $0,162 \text{ nm}^2$ debido al empaquetamiento del adsorbato en la monocapa.

La energía de adsorción en microporos es considerablemente mayor que en los poros de mayor tamaño, debido a la proximidad de las paredes opuestas. Como consecuencia, los poros se llenan a presiones relativas bajas sin que se produzca el fenómeno de condensación capilar. Así, el llenado multicapa, asumido en el modelo BET, pierde su significado físico, por lo que este método aporta sobreestimaciones del área específica para sólidos microporosos. Para indicar que podemos estar cometiendo error en la determinación del área específica, la IUPAC recomienda utilizar el término

superficie BET (S_{BET}) indicando el intervalo de presiones relativas en el que se ha aplicado la ecuación.

De acuerdo con la *Regla de Gurvistch*, para un mismo adsorbente, la cantidad de gas adsorbido, expresado en volumen de líquido, a presiones próximas a la saturación, es aproximadamente independiente del adsorbato utilizado. Por tanto, el volumen de líquido adsorbido a saturación representa el volumen de poros del adsorbente [MARTÍN-MARTÍNEZ, 1990]. En este trabajo se ha estimado el volumen total de poros de los adsorbentes estudiados, a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, determinando el volumen de nitrógeno adsorbido a una presión relativa de 0,99, y asumiendo que la densidad del nitrógeno adsorbido es la del nitrógeno líquido.

El volumen de microporos se ha estimado mediante el método de Dubinin-Radushkevich (DR) [DUBININ, 1966]. Se trata de un método semiempírico basado en la *teoría del llenado del volumen de microporos*, que difiere del modelo teórico BET de adsorción multicapas (cf. Apartado 3.2.2).

La ecuación DR se ha aplicado en este trabajo tanto a la adsorción de N_2 como de CO_2 , siempre en la zona de bajas presiones relativas, correspondiente al llenado de los microporos. Aunque Dubinin estableció originalmente que su ecuación sólo era aplicable a presiones relativas por debajo de 10^{-4} , el intervalo práctico de aplicabilidad de la ecuación DR oscila entre presiones relativas de 0,00001 y 0,2-0,4 para carbones activados. Los carbones activados con una distribución estrecha de microporosidad, dan representaciones DR prácticamente lineales en todo el intervalo de presiones relativas. Sin embargo, a medida que se ensancha la distribución de tamaño de poros, la representación de la ecuación DR se hace más curvada, y se aleja de la linealidad [MARTÍN-MARTÍNEZ, 1990].

2.3.2. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN A PRESIÓN

Las isotermas de adsorción de CO₂ y H₂ a presión se determinaron en una balanza de suspensión magnética mediante experimentos de adsorción estáticos. En dichos experimentos la entrada del gas se realiza a pulsos y, tras el tiempo necesario para alcanzar el criterio de equilibrio establecido (variable en función de la muestra), se toma un punto de medida. Esto supone un punto de equilibrio que formará parte de la isoterma final. Este protocolo experimental se repite hasta obtener la isoterma completa, donde se representa la capacidad máxima de adsorción que presenta la muestra, para cada presión, y a la temperatura establecida.

Previamente a la determinación de las isotermas, las muestras se desgasificaron a vacío y 100 °C. Asimismo, se determinó la isoterma de adsorción de He, el cual se considera como gas no adsorbible en la muestra, para la corrección del empuje derivado de la variación de la densidad del gas por efecto de la presión. Así, la cantidad de gas adsorbida se determina mediante la siguiente expresión:

$$m(P, T) = \Delta m(P, T) + (V_{SC} + V) \rho(P, T) \quad (2.2)$$

donde Δm es la lectura de la balanza, ρ es la densidad del gas que rodea la muestra, V es el volumen desplazado por efecto del empuje y V_{SC} es el volumen de los componentes de la balanza (se obtiene mediante calibración). Asumiendo que al valor de V contribuye únicamente el adsorbente y no el gas adsorbido, m proporcionaría la cantidad de gas adsorbida en exceso.

El dispositivo experimental utilizado en este trabajo para la determinación de las isotermas a presión, es una balanza Rubotherm-VTI, cuyas condiciones de operación son: presión máxima de 90 bar, temperaturas entre 0 y 100 °C, masa de muestra máxima 8 g, sensibilidad de 1 µg, y un vacío de 10⁻⁶ mbar (Figura 2.9a).

La balanza de suspensión magnética presenta una diferencia fundamental con respecto a la termobalanza convencional, ya que el mecanismo de la balanza está completamente aislado de la muestra. La balanza, en la parte superior del equipo, tiene suspendido de uno de sus brazos un imán permanente, mientras la muestra cuelga de un hilo unido a un electroimán (Figura 2.9b). Así, las medidas de las variaciones de masa de la muestra en estudio se registran mediante cambios en el campo magnético. De este modo, mientras la muestra está sometida a las condiciones de operación, el mecanismo de la balanza se encuentra a temperatura ambiente y presión atmosférica [DREISBACH, 2002].

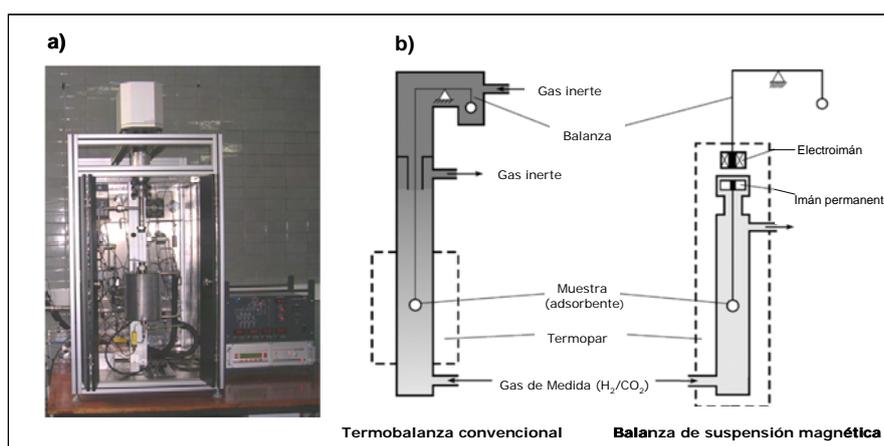


Figura 2.9. a) Balanza de suspensión magnética empleada en este estudio, b) esquema comparativo de una termobalanza convencional y una balanza de suspensión magnética, adaptado de [DREISBACH, 2002].

Con este equipo se elimina una de las principales desventajas que presenta la técnica gravimétrica convencional, gracias a la separación física existente entre la balanza y el resto de componentes, y se incrementa la resolución de la pesada ($\pm 0,1 \mu\text{g}$). La Figura 2.9a muestra una imagen de la balanza de suspensión magnética, utilizada en este trabajo para la realización de isothermas de adsorción de CO₂ y H₂, a distintas temperaturas y a presiones de hasta 30 y 40 bar, respectivamente. La Figura 2.9b representa un esquema

comparativo de una termobalanza convencional y una balanza de suspensión magnética.

2.4. DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD

2.4.1. DENSIDAD REAL

La densidad real considera el volumen real de la muestra, excluyendo el volumen ocupado por la porosidad interna y los huecos interparticulares.

Para la determinación de la densidad real se requiere el llenado completo de la estructura porosa, con un fluido inerte, para evitar la interacción con el sólido. El helio es el gas más apropiado para la realización de esta medida debido a su pequeño tamaño molecular y a su carácter inerte. Por ello, generalmente se prefiere el uso del término *densidad de helio* en lugar de densidad real.

Las medidas de densidad de He se realizaron en un picnómetro Accupyc1330 de la firma Micromeritics. Previamente, las muestras se desgasificaron a vacío y 100°C durante aproximadamente 10 h.

2.4.2. DENSIDAD APARENTE

La densidad aparente considera el volumen aparente del sólido, es decir, el volumen geométrico, sin considerar la existencia de porosidad. El volumen aparente siempre será superior al real para sólidos porosos.

La determinación de la densidad aparente se realiza mediante picnometría de mercurio, puesto que a presión atmosférica, el mercurio, debido a su gran tensión superficial, no penetra en los poros que pudiera tener el sólido.

Las medidas de densidad aparente se realizaron en un picnómetro Autopore IV 9500, de la firma Micromeritics, tras la desgasificación de las

muestras a vacío y a una temperatura de 100 °C, durante aproximadamente 10 h.

2.5. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

La caracterización química de las muestras se llevó a cabo mediante el análisis inmediato y elemental, y la determinación del punto de carga cero.

2.5.1. ANÁLISIS INMEDIATO Y ELEMENTAL

El *análisis inmediato* determina la humedad (UNE 32002, 1995), y el contenido de cenizas (UNE 32004, 1984) y de materia volátil (UNE 32019, 1984) de una muestra en base seca.

El *análisis elemental* determina el contenido global de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno en base seca. En este trabajo el contenido de oxígeno se determinó directamente mediante un equipo LECO VTF-900. La determinación de carbono, hidrógeno y nitrógeno se realizó en un equipo LECO CHN-2000.

2.5.2. DETERMINACIÓN DEL PUNTO DE CARGA CERO

El *punto de carga cero* (pH_{PZC}) se define como el valor de pH para el cual la superficie de un sólido tiene una carga neta nula (cero). Es un indicador de la tendencia de un sólido a cargarse positiva o negativamente en función del pH. Además, cambios en el punto de carga cero reflejan variaciones en la proporción de grupos superficiales de tipo ácido y básico.

En el presente trabajo, la determinación del pH_{PZC} se ha llevado a cabo mediante un método de valoración másica, basado en un trabajo de Noh y Schwarz [NOH, 1989]. Este método consiste en medir el pH de equilibrio de una suspensión de sólido en agua destilada, para valores de concentración crecientes. El pH va aumentando hasta llegar a un valor constante, el cual, para muestras puras, en ausencia de adsorción inespecífica, se corresponde

con el pH_{PZC} . La concentración máxima de sólido supone una limitación práctica del método, ya que por encima del 20 % la suspensión es demasiado densa para medir el pH de forma adecuada. Sin embargo, esta limitación no suele ser un problema, ya que para concentraciones a partir del 10 %, se suele alcanzar un valor constante de pH.

La metodología empleada en este trabajo consiste en preparar una suspensión inicial del 20 % en masa (250 mg de sólido en 1 ml de agua destilada). Dicha suspensión se mantiene en agitación constante, a temperatura ambiente y en atmósfera inerte de nitrógeno. Se deja que la suspensión alcance el equilibrio (generalmente 24 h), tras lo cual se mide el pH con un electrodo de vidrio convencional, y se añade una nueva cantidad de agua destilada para obtener un nuevo punto de la curva pH frente a la concentración de sólido. En este trabajo se utilizaron las siguientes concentraciones de sólido en agua: 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 y 20 %.

3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ADSORBENTES OBTENIDOS A PARTIR DE RESINAS FENOL-FORMALDEHÍDO

3.1. PREPARACIÓN DE ADSORBENTES A PARTIR DE RESINAS FENÓLICAS

Existen numerosas clasificaciones de los polímeros, en función de la característica o la variable que se estudie. Así pues, los polímeros elastómeros son aquellos que muestran un comportamiento elástico y se clasifican según su comportamiento frente a la temperatura, en elastómeros termoestables y elastómeros termoplásticos. Los más comunes son los termoestables que presentan un entrecruzamiento total entre sus cadenas, lo que se conoce como “curado”, y son habitualmente denominados “resinas” [BILLMEYER, 1975].

De acuerdo con la Norma ISO 10082, las resinas fenólicas se obtienen por la reacción entre compuestos fenólicos y aldehídos, siendo el fenol y el formaldehído, los utilizados más comúnmente para la producción comercial de resinas fenólicas.

En la Tabla 3.1 se presentan diferentes tipos de resinas fenólicas en función del tipo de catalizador. La reacción del fenol con el formaldehído es exotérmica, tanto en condiciones de catálisis ácida como básica, lo cual dificulta su control y hace que se puedan producir situaciones imprevistas en la síntesis, tales como una cierta subida de la temperatura [GARDZIELLA, 2000; LIN-GIBSON, 2002].

En la síntesis química de las resinas fenólicas intervienen una serie de parámetros, que son críticos para la obtención de resinas con las propiedades deseadas:

- La relación molar formaldehído/fenol (F/P).
- Tipo de catálisis: ácida, básica, sales metálicas o enzimas.
- Estado físico: líquido o sólido.
- Estabilidad térmica.

Tabla 3.1. Tipo de resinas fenólicas según el catalizador

| Catálisis | Tipo de resina | F/P | Estado Físico | Estabilidad | Grupos Funcionales |
|--------------|------------------|---------------------------|--------------------------------|------------------------------------|--------------------|
| Base | Resol | ≥ 1 | Líquido, sólido, en disolución | Limitado | Metilol, fenólicos |
| Ácido | Novolaca | < 1 | Sólido | Estable | Fenólicos |
| Sal Metálica | Resol o Novolaca | ≥ 1 | Líquido, sólido | Líquido-limitado Sólido-estable | Metilol, fenólicos |
| Enzima | Pseudo-novolaca | $(\text{CH}_2\text{O})_n$ | Sólido | Estable | Fenólicos |

F: formaldehído; P: fenol

3.1.1. HISTORIA DE LAS RESINAS FENÓLICAS

Realizando un breve repaso de la historia de las resinas fenólicas, se pueden destacar varios acontecimientos:

- La primera resina fenólica sintética fue producida por *von Baeyer* en 1.872. La reacción consistía en la policondensación de fenol con aldehídos.
- *Blumer*, en 1.902, fue el primero en proponer la reacción de condensación de resinas tipo fenol para la producción de “Novolacas” (resinas fenol-formaldehído ácidas) a nivel industrial. Dicha resina sirvió como sustituto del “Shellac”, polímero natural de origen animal.
- *Baekeland* fabricó su primer plástico termoestable a escala industrial en 1.910. Llevó a cabo la policondensación de fenol y formaldehído en varias etapas para producir una resina termoestable, dirigida a la producción de plásticos y a la sustitución de resinas de origen natural, las cuales se empleaban a gran escala para barnices.
- *Berend*, en 1.910, realizó la policondensación de fenol, formaldehído y “Rosin”, polímero natural de origen vegetal, para la fabricación de las resinas fenólicas.

En la Tabla 3.2 se recogen los hitos más relevantes desde la síntesis de la primera resina fenólica sintética hasta la actualidad.

Tabla 3.2. Cronología de los polímeros termoestables [GARDZIELLA, 2000]

| AÑO | ACONTECIMIENTO |
|-------------|--|
| 1.872 | Adolph von Baeyer realizó el primer experimento para la producción de fenol-formaldehído condensado. |
| 1.902 | Primera resina sintética desarrollada, llamada "Laccain", la cual sustituyó al "Shellac" |
| 1.907 | L.H. Baekeland patentó "calor y presión" en el curado de resinas fenólicas. |
| 1.910 | Se funda en Berlín la compañía Bakelite, Fabricación de componentes de moldeo y resinas a nivel industrial. |
| 1.910 | L. Berend desarrolló la primera resina sintética de pinturas solubles en aceite. |
| 1.922 | Primera patente para la producción de resinas urea-formaldehído solubles en disolventes orgánicos (BASF). |
| 1.934 | Desarrollo de las resinas epoxi por Pierre Castan. |
| 1.935 | Desarrollo de las resinas de melanina-formaldehído. |
| 1.936 | C. Ellis descubre el curado de poliéster insaturado en presencia de poliestireno. |
| 1.948 | Primera patente para la producción de resinas termoestables solubles en agua por H. Hönel. |
| 1.960 | Introducción de resinas furano en la industria de la fundición. |
| 1.964 | Desarrollo de componentes de moldeo por inyección. |
| 1.970-1.975 | Resinas furano y fenólicas para la producción de materiales resistentes al calor en la industria aeroespacial. |
| 1.982 | Resinas fenólicas enlazadas a polímeros reforzados de fibra y/o plástico en la ingeniería del automóvil y aeronáutica. |
| 1.990 | Uso de resina epoxi-fenólica para "composites" en la industria del transporte. |
| 1.993 | Empleo de taninos modificados en resinas para la producción de adhesivos para la madera. |
| 1.995 | Introducción de resinas fenólicas para la producción de polímeros reforzados de fibra y/o plástico, por extrusión. |

Entre los años 1.928 y 1.931 las resinas fenólicas cobraron más importancia debido a los tratamientos de los "Resoles" con ácidos grasos para la obtención de barnices. Sin embargo, el principal área de aplicación de las resinas fenólicas termoestables hasta los años 30 fue como aislante eléctrico. A partir de entonces comenzó el crecimiento del mercado de los polímeros. Autores como *von Euler*, *Hultsch*, *Megson* y *Ziegler*, entre otros, estudiaron el mecanismo de reacción de las resinas fenólicas con el fin de desarrollar nuevas áreas de aplicación.

3.1.2. APLICACIONES DE LAS RESINAS FENOL-FORMALDEHÍDO

Las resinas fenólicas han mostrado a lo largo de su historia una amplia variedad de aplicaciones. Su mercado más importante se centra en polvos de moldeo, materiales de aislamiento térmico y adhesivos en la fabricación de tableros aglomerados y contrachapados. Esto supone un consumo del 75 % del total de las resinas fenólicas producidas [ALONSO RUBIO, 2002].

Las resinas fenol-formaldehído constituyen una gran familia de polímeros de bajo coste, que han sido ampliamente estudiadas debido a su aplicación potencial como material ignífugo, por su elevada resistencia al fuego. También han sido utilizadas como materiales en ingeniería del automóvil y aeronáutica. Más recientemente se ha propuesto la aplicación de las resinas fenol-formaldehído como precursores para la producción de materiales porosos de carbono (v.g. membranas de carbono y carbones activados) [CENTENO, 2004].

En este trabajo se han escogido las resinas fenol-formaldehído como precursores carbonosos porque poseen unas características estructurales muy similares a las del carbón, pero además presentan la ventaja de que no contienen impurezas minerales y, debido a esto, se espera que los carbones activados preparados a partir de ellas tengan una mayor porosidad específica, comparada con la que tendrían los derivados del carbón. Asimismo, se ha elegido como vía para la generación de porosidad en el material, la activación física.

Los carbonizados procedentes del tratamiento térmico de resinas fenólicas contienen una elevada proporción de poros cerrados que, por lo tanto, no son accesibles. El aumento de la porosidad se obtiene mediante activación física o química del carbonizado [TENG, 2000a; TENG, 2000b]. Las resinas fenólicas tienen un gran campo de aplicación como precursores

de carbones de elevada porosidad, en forma de partículas, fibras o películas finas, para ser utilizados en distintos procesos (catálisis, adsorción y separación de gases).

En este trabajo se ha llevado a cabo la preparación de materiales carbonosos con elevada microporosidad a partir de resinas fenol-formaldehído, para su utilización como adsorbentes en la separación de mezclas CO₂/H₂ a presión elevada (captura de CO₂ precombustión).

3.1.3. SÍNTESIS DE RESINAS FENOL-FORMALDEHÍDO

Se han sintetizado diferentes tipos de resinas fenol-formaldehído, como materiales precursores para la preparación de adsorbentes de CO₂. El protocolo básico de síntesis seguido fue común para todas las resinas: en un matraz se mezclaron los reactivos y el catalizador y, tras un tiempo en agitación a temperatura ambiente para conseguir una mezcla homogénea, se llevó a reflujo y se introdujo el conjunto en un baño de aceite de silicona, a la temperatura de síntesis (80-95 °C).

Dependiendo de la naturaleza del catalizador (ácido o básico) y de la relación molar fenol/formaldehído se obtuvieron dos tipos de resinas fenólicas: Resol y Novolaca.

3.1.3.1. Resinas tipo Resol: catálisis por vía básica

Este tipo de resinas se obtienen por reacción entre formaldehído y fenol, en medio básico y con un exceso del primero respecto al segundo. Esta reacción de síntesis fue llevada a cabo por primera vez por *Lederer* y *Manasse* en 1.894 [KRICHELDORF, 1991].

Las resinas tipo Resol son polímeros termoestables que se caracterizan porque su síntesis se lleva a cabo en condiciones muy diversas. Las relaciones molares formaldehído/fenol pueden variar de 1:1 a 3:1. Las variables que influyen sobre la formulación de la resina son: la temperatura,

la relación molar formaldehído-fenol, la concentración y el tipo de catalizador. Esta última variable tiene una gran influencia sobre la estructura molecular de la resina fenólica resultante. Una característica destacable de estas resinas es que son solubles en agua antes de ser curadas.

A continuación se muestra un esquema ilustrativo de los mecanismos que tienen lugar en la síntesis de Resoles, cuando reaccionan fenol y formaldehído en medio básico (Figura 3.1).

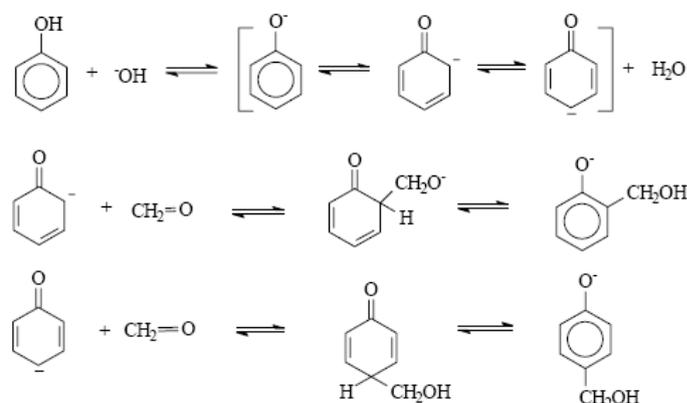


Figura 3.1. Etapas en la síntesis de resinas tipo Resol [LIN-GIBSON, 2002].

En este trabajo se han empleado como catalizadores para la síntesis de los Resoles el hidróxido sódico (NaOH) y el hidróxido de amonio (NH_4OH). Se obtuvieron las siguientes resinas:

- **RPF:** estas resinas se sintetizaron a partir de la mezcla de fenol, una disolución de formaldehído al 37 %, y una disolución de hidróxido sódico al 40 %, como catalizador básico de la reacción [VOGEL, 1961].
- **PFN:** la síntesis de este tipo de resinas se realizó a partir de la mezcla de fenol, disolución de formaldehído al 37 %, y una disolución de NH_4OH al 28 % como catalizador básico de la reacción [HUANG, 2002; SHAFIZADEH, 1998].

En la Tabla 3.3 se resumen las condiciones utilizadas en este trabajo para la síntesis de resinas tipo *Resol*. La relación molar formaldehído-fenol es de 1,5 para la resina PFN, y de 2,5 para la resina RPF.

Tabla 3.3. Condiciones utilizadas en las síntesis de resinas RPF y PFN

| Resina | Fenol* ¹ (g) | Formaldehído* ² (mL) | Catalizador (mL) | Temperatura (°C) | Tiempo* ³ (h) |
|--------|----------------------------|------------------------------------|-------------------------------|---------------------|-----------------------------|
| RPF | 25 | 50 | 3 - NaOH (40%) | 100 | 2,75 |
| PFN | 47 | 56 | 14 - NH ₄ OH (28%) | 80 | 1 |

*¹ 99,4 % de pureza; *² disolución al 37 %; *³ tiempo que se mantiene en agitación a dicha temperatura

Inicialmente, el aspecto de la mezcla de reacción era transparente pero conforme avanzó el tiempo la mezcla se volvió más densa y opaca. En el momento en el que se observó que la mezcla mostraba una cierta consistencia viscosa, se retiró el matraz del baño y se extrajo su contenido para evitar la polimerización en el interior del matraz.

3.1.3.2. Resinas tipo *Novolaca*: catálisis por vía ácida

Las resinas Novolacas se obtienen por reacción de formaldehído con exceso de fenol (relación molar formaldehído-fenol en el intervalo 0,75:1-0,85:1) en medio ácido, y todas sus cadenas finalizan en una molécula de fenol [ALONSO RUBIO, 2002]. Estas resinas, antes de comenzar la etapa de curado, se comportan como un polímero termoplástico.

Una de las características que poseen las resinas ácidas es que no son solubles en agua antes de ser curadas, como ocurría con los Resoles, pero sí en disolventes orgánicos. Una vez que han pasado la etapa de curado, pierden estas propiedades y se convierten en un sólido frágil, no soluble en agua ni en cualquier otro disolvente [NAKAGAWA, 2007; SOBERA, 2003].

La reacción entre fenol y formaldehído en medio ácido es exotérmica y pasa por fases diversas (Figura 3.2):

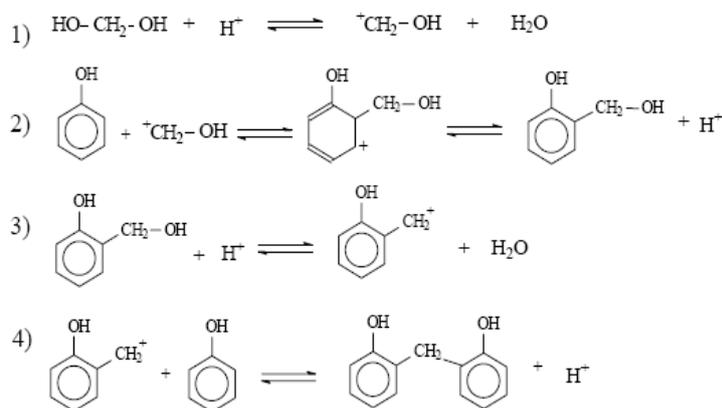
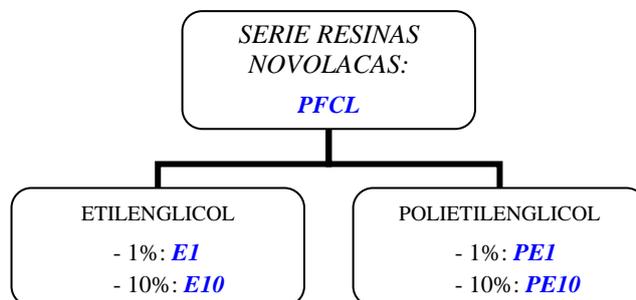


Figura 3.2. Etapas en la síntesis de resinas tipo Novolaca [LIN-GIBSON, 2002].

Un factor muy importante en las resinas Novolacas es su contenido final en agua, que tiene una gran influencia sobre su plasticidad. Así, por ejemplo, la modificación en sólo un 1 % del contenido de agua de una resina con un peso molecular medio entre 450 y 700 g mol⁻¹ puede reducir su temperatura de fusión en unos 3-4 °C [KNOP, 1985].

El catalizador que se utilizó para la síntesis de las resinas Novolacas fue ácido clorhídrico (disolución al 37 %), y por ello se les ha nombrado como PFCL.

Asimismo, se sintetizaron resinas Novolacas siguiendo el protocolo anteriormente descrito, pero incorporando cantidades diferentes de aditivos orgánicos, como son el etilenglicol y el polietilenglicol [HORIKAWA, 2003; XU, 2008]. Este tipo de resinas han sido denominadas E1 y E10, y PE1 y PE10, respectivamente. El diagrama siguiente ilustra las series de resinas Novolacas sintetizadas en este trabajo.



En la Tabla 3.4 se resumen las condiciones utilizadas, en este trabajo, para la síntesis de resinas tipo Novolaca. En este caso, tanto la resina ácida sin aditivo, como las que contienen aditivo, presentan una relación molar formaldehído/fenol de 1,02.

En general, la síntesis de la serie PFCL (sin aditivo) se llevó a cabo mediante la mezcla de fenol, una disolución de formaldehído al 37 %, y ácido clorhídrico como catalizador ácido de la reacción. En la serie de resinas E1, E10, y PE1, PE10, el procedimiento fue el mismo, salvo la adición durante la síntesis de 1 y 10 % en masa de etilenglicol y polietilenglicol, respectivamente.

La estructura química del polietilenglicol es una cadena alifática lineal, de masa molecular 20.000 (PEG20K), y la unidad que se repite en el polímero es $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$.

Durante la síntesis de resinas Novolacas con etilenglicol, tienen lugar una serie de reacciones que se esquematizan en la Figura 3.3.

Tabla 3.4. Condiciones utilizadas y aditivo añadido en la síntesis de las resinas ácidas PFCL, E1, E10, PE1 y PE10

| Resina | Fenol* ¹ (g) | Formaldehído* ² (mL) | Catalizador* ³ (mL) | Aditivo (mL-EG; g-PEG) | Temperatura (°C) | Tiempo* ⁴ (h) |
|--------|----------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------|---------------------|-----------------------------|
| PFCL | 51,6 | 40 | 2 | – | 95 | 0,75 |
| E1 | 51,3 | 40 | 2 | 2,6 (etilenglicol) | 95 | 1,5 |
| E10 | 51,2 | 40 | 2 | 29 (etilenglicol) | 95 | 2,83 |
| PE1 | 49,4 | 40 | 2 | 1 (polietilenglicol) | 95 | 0,75 |
| PE10 | 50,3 | 40 | 2 | 10,9 (polietilenglicol) | 95 | 1 |

*¹ 99,4% de pureza; *² disolución al 37%; *³ HCl (disolución al 37%); *⁴ tiempo que se mantiene en agitación a 95 °C

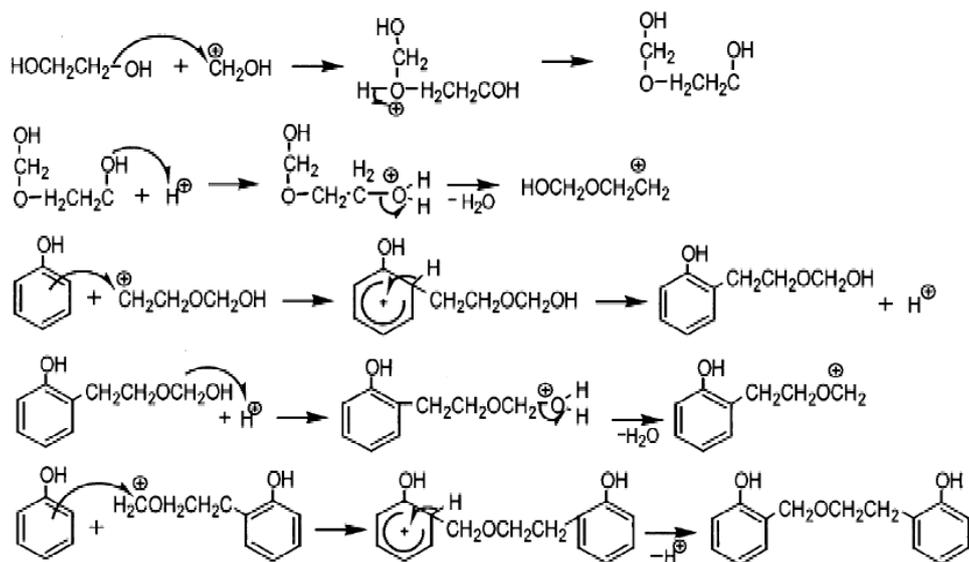


Figura 3.3. Síntesis de resina fenol-formaldehído con etilenglicol [HORIKAWA, 2003].

3.1.4. CURADO DE LAS RESINAS

El curado es la etapa inmediatamente posterior a la síntesis y consiste en el aumento del tamaño de las moléculas constitutivas de las resinas, a través de procesos de alargamiento, ramificación y entrecruzamiento de las cadenas hidrocarbonadas, para formar una red tridimensional de masa molecular elevada.

El curado determina la bondad de una resina, sintetizada en unas condiciones dadas, con vistas a su aplicación final [PROVDER, 1989].

Se trata de un proceso complejo, que tiene lugar en varias etapas, como se muestra en la Figura 3.4. En primer lugar, al someter el prepolímero (etapa a) a la acción del calor, sus cadenas lineales comienzan a crecer y a ramificarse simultáneamente, (etapa b), es el momento previo al punto de gel o *gelificación*. Conforme la reacción prosigue, la masa molecular se incrementa rápidamente al continuar la condensación de cadenas entre sí. Finalmente, se produce el entrecruzamiento completo (etapas c y d) del polímero termoestable.

La transformación irreversible del líquido viscoso a gel elástico, momento en el que ya se podría identificar una red polimérica, se denomina *punto de gelificación*. En este punto coexisten el líquido viscoso y el gel elástico. Después del punto de gelificación la reacción continúa su progresión, produciéndose un aumento del entrecruzamiento de tal forma que se produce un sólido insoluble, constituido por una red tridimensional.

La *vitrificación*, que consiste en la transformación de un líquido viscoso, de un gel elástico o de ambos estados, en una estructura cristalina, tiene lugar cuando se alcanza la temperatura de transición vítrea. Durante la vitrificación se produce, prácticamente, la interrupción del curado, ya que en el estado cristalino dicho proceso es extremadamente lento. La causa de esta

disminución se debe a que la cinética del proceso global pasa a estar controlada por la difusión en lugar de por la reacción química.

La gelificación y la vitrificación son los dos fenómenos que experimenta toda resina termoestable durante su curado. Aun así, las condiciones de curado de una resina Resol y una Novolaca difieren entre sí por su distinta naturaleza y consistencia (líquida y sólida) [ALONSO RUBIO, 2002].

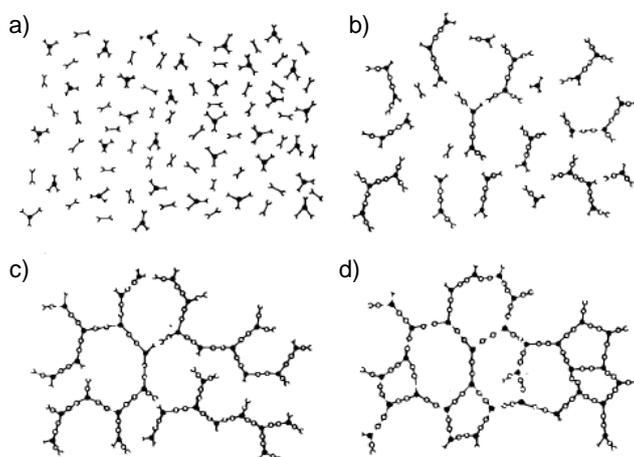


Figura 3.4. Representación de las distintas etapas del curado de resinas.

A continuación se detallan las condiciones experimentales utilizadas en este trabajo para el curado de las resinas sintetizadas.

- Rotavapor: inicialmente las muestras se sometieron a un curado en rotavapor, donde las condiciones de operación más generalizadas fueron las siguientes:
 - Temperatura del baño: 60-70 °C
 - Temperatura de refrigeración: 5-10 °C
 - Presión: 48-200 mbar.

- Tiempo de residencia: variable para cada resina (media de aproximadamente 198 min).
- Estufa: las muestras se introdujeron en una estufa de aire de convección forzada a una temperatura entre 75 y 100 °C, según la muestra. Los tiempos de permanencia en la estufa variaron en función de las necesidades de curado de cada resina.
- Molienda: las muestras se molieron en un molino de cuchillas para reducir el tamaño de partícula.
- Tamizado: se llevó a cabo el tamizado de las muestras molidas entre 1 y 3,35 mm. Este intervalo de tamaños de partícula se ha seleccionado debido a que si las partículas son muy finas (< 1 mm), el material se compactaría en el lecho de adsorción, provocando un aumento de la caída de presión en la columna de adsorción y dificultando la difusión uniforme del gas.

En la Tabla 3.5 se resumen las condiciones particulares del curado en rotavapor y en estufa de las resinas sintetizadas en este trabajo, así como las características de las resinas curadas resultantes.

Algunas resinas necesitaron tiempos mayores de curado, como es el caso de la resina PFN que tras 24 h de curado en el rotavapor, presentaba signos de no estar curada completamente, de ahí que se introdujese 48 h más en la estufa de convección.

Por otra parte, también se observaron problemas en el curado de E1, ya que tras pasar por el rotavapor y posteriormente por la estufa de convección, la superficie del material cambió de color indicando que el curado había finalizado. Así, pasó de ser blanca, como todas las resinas originales sin curar, a presentar un tono entre rosado y anaranjado. Sin embargo, al proceder a su molienda se observó que la parte interna del material mantenía la coloración blanca original. Por ello, se introdujo

nuevamente en la estufa, una vez molida y tamizada, a 75 °C durante 14 h. Tras esto, la resina presentó un aspecto homogéneo, con una coloración anaranjada característica en todo el material.

Tabla 3.5. Condiciones particulares del curado de las resinas sintetizadas en este trabajo

| Resina | Curado en rotavapor | Curado en estufa | Características |
|----------------------|---------------------------------------|---|--------------------------|
| <i>Tipo Resol</i> | | | |
| RPF | - | 1 h (50 °C) y 12 h (70 °C) | Color rojizo |
| PFN | 20 h (48 mbar) | 48 h (75 °C) | Color amarillo brillante |
| <i>Tipo Novolaca</i> | | | |
| PFCL | 3 h (200 mbar) y 25 min (100 mbar) | 5 h (75 °C) y 17 h (100 °C) | Color rosado |
| E1 | 5 h (100 mbar) | 21 h (100 °C) y tras molienda 14 h (75 °C) | Color anaranjado |
| E10 | 2 h (150 mbar) y 30 min (48 mbar) | 25 h (75 °C) | Color anaranjado |
| PE1 | 3 h (48 mbar) | 24 h (100 °C) | Color naranja |
| PE10 | 3 h (48 mbar) | 24 h (100 °C) | Color rojizo |

3.1.5. CARBONIZACIÓN DE LAS RESINAS

Una vez curada la resina original, se llevó a cabo la etapa de carbonización, que consistió en someter la muestra a un calentamiento en atmósfera inerte. Para ello se utilizó un horno tubular horizontal con sistema de control y programación de temperatura. Durante esta etapa disminuye el contenido de materia volátil de la resina, quedando un residuo carbonoso o carbonizado, que será el que se someta a la etapa posterior de activación.

Las resinas curadas fueron carbonizadas bajo una rampa de calentamiento de 15 °C min⁻¹, desde temperatura ambiente hasta la temperatura máxima final seleccionada en cada caso, que osciló entre 600 y 900 °C, en atmósfera inerte de nitrógeno (50 mL min⁻¹). Una vez que se alcanzó la temperatura final, la muestra permaneció a esa temperatura durante 1 hora. Transcurrido este tiempo se dejó enfriar el carbonizado hasta temperatura ambiente, manteniendo el flujo de nitrógeno.

La desvolatilización de la resina de partida durante esta etapa de carbonización, produce porosidad incipiente en el carbonizado y reduce los contenidos de hidrógeno y oxígeno del precursor. El resultado es un esqueleto carbonoso con una estructura porosa rudimentaria.

En la Tabla 3.6 se presentan los carbonizados preparados a partir de las resinas fenol-formaldehído sintetizadas en este trabajo, la temperatura máxima de carbonización y el rendimiento de los carbonizados obtenidos.

Tabla 3.6. Carbonizados preparados a partir de resinas fenol-formaldehído

| Muestra | Temperatura (°C) | Rendimiento*(%) |
|---------|------------------|-----------------|
| GRPFC8 | 800 | 50,0 |
| PFNC8 | 800 | 42,0 |
| CLC6 | 600 | 51,4 |
| CLC8 | 800 | 51,0 |
| E1C6 | 600 | 48,5 |
| E1C7 | 700 | 54,6 |
| E1C7** | 700 | 48,4 |
| E1C8 | 800 | 53,6 |
| E1C9 | 900 | 53,0 |
| E10C8 | 800 | 60,6 |
| PE1C8 | 800 | 50,0 |
| PE10C8 | 800 | 60,8 |

* El rendimiento de la carbonización ha sido evaluado mediante la expresión siguiente: $R = 100 (M_i - M_f) / M_i$, donde M_i corresponde a la masa inicial (resina curada) y M_f a la masa final (carbonizado).

** Tiempo a la temperatura máxima de carbonización de 30 min, frente a 1 h del resto de los carbonizados.

La nomenclatura que se ha seguido para las muestras carbonizadas consiste en añadir la letra G como prefijo delante del nombre de la resina (sólo en el caso de las resinas RPF), seguido del sufijo C y de la primera cifra de la temperatura de carbonización (se siguió en todas las series), (ej. GRPFC8). En el caso de las resinas básicas, se utilizó el prefijo PFN, y en el caso de las resinas ácidas, se utilizó el prefijo CL para las que no presentan aditivo, (ej. CLC6), o directamente el prefijo correspondiente a las iniciales

del aditivo, seguido de los números 1 ó 10 en función de si éste está presente al 1% o al 10%, (ej. E1C8, PE10C8). En las básicas, la raíz es PFN (ej. PFNC8).

3.1.6. ACTIVACIÓN FÍSICA CON CO₂

La denominada *activación física*, también llamada activación térmica pues se lleva a cabo a temperaturas elevadas (700 – 1000 °C), se produce por reacción química de un agente oxidante con el carbono del material que está siendo activado.

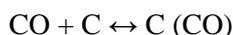
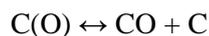
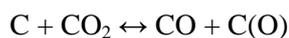
La activación propiamente dicha puede ser un proceso totalmente independiente de la carbonización o llevarse a cabo a continuación de ésta. El agente activante produce un “quemado selectivo” que va horadando progresivamente el material carbonoso, generando poros y/o aumentando la porosidad existente hasta transformarlo en un carbón activado. Los agentes activantes que se suelen usar son: oxígeno, aire, vapor de agua, CO₂ o mezclas de éstos. Estos agentes dan lugar a reacciones químicas que eliminan átomos de carbono produciendo así porosidad.

El CO₂ es el agente activante más utilizado pues se obtienen altos rendimientos y carbones activados con buenas propiedades mecánicas, lo que permite que puedan ser utilizados en diferentes procesos industriales. Sin embargo, la característica más interesante de los carbones activados con CO₂ es la gasificación lenta y suave de los poros, de gran importancia para sus propiedades texturales.

En el presente trabajo se ha utilizado como agente activante CO₂. Por lo tanto, la principal reacción que se produce es la conocida como *reacción de Boudouard*:



Se han propuesto distintos mecanismos para explicar cómo transcurre esta reacción. Así por ejemplo el propuesto por Meijer *et al.* [KAPTEIJN, 1992; KAPTEIJN, 1991; MEIJER, 1992]:



La cinética de la reacción C-CO₂ se ve influenciada por la presencia de impurezas, de materia mineral y por la temperatura, que pueden acelerar o inhibir la reacción. Asimismo, la naturaleza y concentración de los grupos superficiales oxigenados también es determinante en la reactividad del material.

En este trabajo se ha llevado a cabo la activación física con CO₂ de los carbonizados de resina fenol-formaldehído anteriormente preparados. La muestra carbonizada se introdujo en un reactor de cuarzo, que consta de dos piezas, una camisa exterior, con unas dimensiones de 405 mm de longitud y 30 mm de diámetro interno, provista de una entrada lateral de gases en su parte superior, y un microreactor interior, de 455 mm de longitud, con una placa porosa de 21 mm de diámetro en su base, una salida lateral de gases en su parte superior y una entrada superior diseñada para introducir un termopar, en este caso de tipo S, que permite conocer en todo momento la temperatura de la muestra. El conjunto se inertizó mediante un flujo de N₂ de 50 mL min⁻¹ durante aproximadamente 30 min.

El dispositivo se introdujo en un horno tubular vertical a la temperatura de activación seleccionada (entre 750 y 900° C), y se mantuvo la inertización hasta que la muestra se estabilizó a dicha temperatura. Se cambió entonces el flujo a 10 mL min⁻¹ de CO₂. La duración de la etapa de activación varió con la muestra y el grado de quemado o *burn-off* deseado.

Para las muestras activadas, la nomenclatura que se ha seguido ha omitido, en algunos casos, tanto el sufijo C, correspondiente al tratamiento de carbonización, como la primera cifra de la temperatura de carbonización, pero se ha añadido a la raíz de la muestra el sufijo A, seguido de la primera cifra de la temperatura de activación, y el rendimiento alcanzado durante la activación, (ej. CLA9-40, se trata de una muestra activada correspondiente a la resina ácida, sin aditivo, activada a 900 °C en la que se ha alcanzado un grado de quemado de aproximadamente el 40 %).

La Tabla 3.7 muestra las condiciones utilizadas para la activación de los carbonizados de resina fenol-formaldehído. La nomenclatura de las muestras se ha realizado incorporando al nombre del carbonizado el sufijo A seguido del primer dígito de la temperatura de activación y del porcentaje de *burn-off*. Las muestras de la serie RPF se descartaron como adsorbentes potenciales de CO₂ debido a sus bajas capacidades de captura de CO₂ (1,9 % de CO₂ en masa en el carbón activado GRPFA9-25, 0,5 % de CO₂ para el carbonizado de partida, GRPFC8).

Tabla 3.7. Condiciones de activación de los carbonizados de resina fenol-formaldehído

| Muestra | Temperatura (°C) | Tiempo (h) | Burn-off (%) |
|------------|------------------|------------|--------------|
| GRPFA9-25 | 900 | 5 | 25,3 |
| GRPFA9-30 | 900 | 5 | 33 |
| PFNA9-20 | 900 | 9,5 | 20,3 |
| PFNA9-37 | 900 | 19 | 37,5 |
| CLA9-20 | 900 | 16 | 19,7 |
| CLA9-40 | 900 | 30,5 | 41,6 |
| E1C8A9-20 | 900 | 5 | 19,1 |
| E1C8A9-40 | 900 | 12 | 39,1 |
| E1C7A75-16 | 750 | 116 | 15,8 |
| E1C7A8-24 | 800 | 67 | 23,7 |
| E1C7A8-41 | 800 | 134 | 41,7 |
| E10C8A9-20 | 900 | 10 | 22 |
| E10C8A9-46 | 900 | 19 | 46 |
| PE1C8A9-20 | 900 | 8 | 19,3 |
| PE1C8A9-27 | 900 | 12 | 27,6 |
| PE1C8A9-36 | 900 | 21,5 | 36,4 |

Por otro lado, la muestra PE10C8 no pudo ser activada debido a que, tras la carbonización, el tamaño de partícula disminuyó considerablemente, quedando las partículas del tamaño deseado (1-3,35 mm) en una fracción muy pequeña del total de muestra carbonizada (algo más del 30 %). El 70 % restante consistía en un carbonizado pulverulento, de tamaño de partícula inferior a 1 mm y con poca resistencia mecánica.

3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS ADSORBENTES PREPARADOS A PARTIR DE RESINAS FENOL-FORMALDEHÍDO

3.2.1. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

En este Apartado se presentan los resultados de los análisis inmediato y elemental, y el punto de carga cero (pH_{PZC}) obtenidos de las distintas series de resinas fenol-formaldehído (Tablas 3.8 a 3.11).

Como cabría esperar, para todas las series se observa que los carbonizados presentan un contenido menor de materia volátil que las resinas originales, como consecuencia del proceso de carbonización. El porcentaje en masa de carbono aumenta en los carbonizados, ya que éste está asociado a unidades aromáticas más estables térmicamente, al contrario de lo que les ocurre a oxígeno, nitrógeno e hidrógeno, cuyos porcentajes en masa disminuyen durante el tratamiento térmico, asociados a la materia volátil.

En lo que respecta al carácter ácido/básico se observa que en el caso de los Resoles (resinas básicas de la serie PFN), la basicidad proviene principalmente de los compuestos asociados al nitrógeno, que se eliminan durante el proceso de carbonización, resultando el carbonizado PFNC8 más ácido que la resina original (Tabla 3.8). Sin embargo, en las resinas de la serie PFCL la acidez de la resina de partida proviene de los grupos oxigenados ácidos, y la pérdida de oxígeno durante la carbonización se traduce en un aumento de la basicidad en los carbonizados (Tabla 3.9).

En la Tabla 3.8 se muestran los análisis inmediato y elemental correspondientes a la serie PFN. La materia volátil de la resina de partida, PFN, disminuye durante la carbonización en aproximadamente un 92 %, debido a la descomposición de grupos funcionales por efecto de la temperatura. Al carbonizar la resina original se pierde aproximadamente el 90 % de oxígeno y el 84 % de nitrógeno mientras el carbono, más estable, aumenta su contenido en un 24 %.

Tabla 3.8. Análisis inmediato y elemental, y pH_{PZC} de la serie PFN

| Muestra | Análisis Inmediato (% masa) | | Análisis Elemental (% masa, bs) | | | | pH_{PZC} |
|----------|--------------------------------|-----------------|------------------------------------|-----|-----|------|------------|
| | Humedad | Materia Volátil | C | H | N | O* | |
| PFN | 1,7 | 41,3 | 72,7 | 6,6 | 4,5 | 16,2 | 8,3 |
| PFNC8 | 2,1 | 3,5 | 95,8 | 0,9 | 0,7 | 2,6 | 7,7 |
| PFNA9-20 | 1,2 | 2,0 | 96,3 | 0,1 | 0,9 | 2,7 | 8,9 |
| PFNA9-37 | 1,2 | 4,1 | 97,3 | 0,3 | 0,9 | 1,5 | 8,8 |

bs: base seca; *calculado por diferencia

La posterior activación con CO_2 del carbonizado no modifica significativamente la composición del material resultante respecto del carbonizado. La resina PFN tiene carácter básico pero el tratamiento térmico resulta en la acidificación del carbonizado resultante debido, probablemente, a la pérdida de nitrógeno. Sin embargo, la activación física con CO_2 del carbonizado aumenta su basicidad, lo cual puede ser debido a la formación de grupos oxigenados básicos (ej. pirona) o a la presencia de electrones deslocalizados en la superficie del carbonizado generando sitios básicos tipo Lewis [BARTON, 1997; LEÓN Y LEÓN, 1992; LÓPEZ-RAMÓN, 1999; PAPIRER, 1987].

En la Tabla 3.9 se muestran los análisis inmediato y elemental correspondientes a la serie PFCL. La resina original, PFCL, presenta un

contenido en volátiles del 41 %, que se reduce durante la etapa de carbonización en un 93 %.

En esta serie se observa la misma tendencia que en la serie anterior: disminución significativa del contenido de materia volátil tras la carbonización, así como del contenido de oxígeno e hidrógeno.

Tabla 3.9. Análisis inmediato y elemental, y pH_{pzc} de la serie PFCL

| Muestra | Análisis Inmediato (% masa) | | Análisis Elemental (% masa, bs) | | | pH_{pzc} |
|---------|--------------------------------|-----------------|------------------------------------|------|------|------------|
| | Humedad | Materia Volátil | C | H | O* | |
| PFCL | 2,7 | 41,2 | 82,6 | 6,0 | 11,4 | 5,2 |
| CLC6 | 1,2 | 4,7 | 94,0 | 1,38 | 4,6 | 7,2 |
| CLC8 | 1,2 | 2,8 | 95,1 | 0,8 | 4,1 | 7,9 |
| CLA9-20 | 0,9 | 1,1 | 96,7 | 0,1 | 3,2 | 8,6 |
| CLA9-40 | 1,2 | 2,3 | 97,4 | 0,1 | 2,5 | 9,4 |

bs: base seca; *calculado por diferencia

La resina de partida, PFCL, presenta un carácter ligeramente ácido. Se observa como el pH va volviéndose más básico a medida que se realiza la carbonización y la activación con CO_2 , debido a la evolución de compuestos oxigenados. Así, la muestra activada hasta el 40 % es la que presenta mayor basicidad.

En la Tabla 3.10 se muestran los análisis correspondientes a las series E1 y E10, es decir, resinas tipo PFCL sintetizadas en presencia de 1 y 10 % de etilenglicol, respectivamente.

Tras la carbonización de las resinas E1 y E10 se pierde más del 90 % de la materia volátil de las resinas originales. La posterior activación física con CO_2 reduce el contenido de materia volátil pero el contenido de oxígeno se mantiene prácticamente constante, salvo en el caso de la muestra

E10C8A9-46 donde se observa un incremento del contenido de oxígeno, fruto de la incorporación de grupos oxigenados por reacción del carbonizado con CO₂.

Tabla 3.10. Análisis inmediato y elemental, y pH_{PZC} de la serie E1 y E10

| Muestra | Análisis Inmediato (% masa) | | Análisis Elemental (% masa, bs) | | | pH _{PZC} |
|------------|--------------------------------|-----------------|------------------------------------|-----|------|-------------------|
| | Humedad | Materia Volátil | C | H | O* | |
| E1 | 2,8 | 40,9 | 80,8 | 5,9 | 13,3 | 4,5 |
| E1C6 | 1,4 | 6,8 | 93,9 | 1,5 | 4,6 | 7,5 |
| E1C7 | 2,1 | 3,1 | 95,6 | 0,7 | 3,7 | 7,7 |
| E1C7A75-16 | 1,8 | 3,3 | 96,8 | 0,3 | 2,9 | 8,6 |
| E1C7A8-24 | 2,1 | 3,4 | 97,0 | 0,2 | 2,8 | 8,9 |
| E1C7A8-41 | 1,8 | 2,8 | 97,2 | 0,1 | 2,7 | 8,8 |
| E1C8 | 1,1 | 2,6 | 96,6 | 0,3 | 3,1 | 7,5 |
| E1C8A9-20 | 1,1 | 1,7 | 96,9 | 0,1 | 3,0 | 8,5 |
| E1C8A9-40 | 1,4 | 1,5 | 97,5 | 0,1 | 2,4 | 8,6 |
| E1C9 | 4,5 | 2,2 | 97,0 | 0,2 | 2,8 | 7,9 |
| E10 | 9,6 | 43,8 | 77,8 | 6,2 | 16,0 | 4,3 |
| E10C8 | 0,9 | 2,0 | 96,7 | 0,4 | 2,9 | 7,2 |
| E10C8A9-20 | 1,2 | 1,3 | 97,3 | 0,1 | 2,6 | 8,5 |
| E10C8A9-46 | 1,2 | 1,4 | 96,3 | 0,1 | 3,6 | 9,1 |

bs: base seca; *calculado por diferencia

El pH de las resinas originales es ligeramente ácido. Al carbonizar se eliminan grupos oxigenados ácidos con lo cual aumenta la basicidad. El pH no varía con la temperatura de carbonización, ya que los carbonizados E1C6, E1C7, E1C8 y E1C9 presentan valores similares de pH_{PZC}. La activación con CO₂ incrementa la basicidad de los carbonizados debido, probablemente, a la ya mencionada formación de grupos oxigenados básicos o a la presencia de

electrones deslocalizados en la superficie del carbonizado. No se observan diferencias significativas de pH entre las series del 1 y del 10 % de etilenglicol.

En la Tabla 3.11 se muestran los análisis correspondientes a las series PE1 y PE10, es decir, resina tipo PFCL sintetizada en presencia de 1 y 10 % de polietilenglicol, respectivamente.

Tabla 3.11. Análisis inmediato y elemental, y pH_{PZC} de las series PE1 y PE10

| Muestra | Análisis Inmediato (% masa) | | Análisis Elemental (% masa, bs) | | | pH_{PZC} |
|------------|--------------------------------|-----------------|------------------------------------|-----|------|------------|
| | Humedad | Materia Volátil | C | H | O* | |
| PE1 | 2,8 | 40,0 | 81,1 | 5,9 | 13,0 | 4,5 |
| PE1C8 | 1,2 | 1,8 | 97,9 | 0,3 | 1,8 | 7,5 |
| PE1C8A9-20 | 1,5 | 2,3 | 97,4 | 0,1 | 2,5 | 8,5 |
| PE1C8A9-27 | 1,7 | 3,0 | 97,0 | 0,2 | 2,8 | 8,6 |
| PE1C8A9-36 | 1,4 | 1,8 | 97,2 | 0,1 | 2,7 | 7,5 |
| PE10 | 1,6 | 31,3 | 75,8 | 6,4 | 17,8 | 4,5 |
| PE10C8 | 1,9 | 2,1 | 95,7 | 0,1 | 4,2 | 7,5 |

bs: base seca; *calculado por diferencia

Al igual que ocurriera en el caso de la series sintetizadas en presencia de etilenglicol, durante el proceso de carbonización de las resinas PE1 y PE10 se pierde más del 90 % de la materia volátil presente en la resina original de partida y el 75-85 % de oxígeno. Esto provoca un aumento del pH de la muestra al ser carbonizada.

La activación con CO_2 del carbonizado PE1 resulta en un incremento en el contenido de oxígeno y en un aumento de la basicidad de las muestras activadas, probablemente debido a la incorporación de grupos oxigenados básicos.

3.2.2. CARACTERIZACIÓN TEXTURAL

La textura porosa de los materiales preparados en este trabajo ha sido determinada mediante adsorción física de N₂ a -196 °C y de CO₂ a 0 °C.

La utilización de la adsorción física de gases para la determinación de la superficie específica de materiales a partir de la isoterma de adsorción, se basa en la determinación de la zona correspondiente a la formación de la monocapa de moléculas de gas adsorbido. Existe un número bastante elevado de métodos analíticos, principalmente semiempíricos, para la determinación de la superficie específica a partir de datos de adsorción. A continuación se describen los métodos más ampliamente utilizados para la determinación de parámetros texturales, a partir de las isotermas de adsorción de N₂ y CO₂, y que han sido utilizados en este trabajo.

Superficie específica BET

Brunauer, Emmett y Teller [BRUNAUER, 1938] desarrollaron una ecuación semiempírica, conocida como *ecuación BET*, que es ampliamente utilizada para la determinación de la superficie específica de un sólido, a partir de su isoterma de adsorción de N₂ determinada a -196 °C.

La ecuación se basa en la consideración de que las fuerzas de atracción de van der Waals son las únicas responsables del proceso de adsorción. El modelo supone una superficie energéticamente uniforme, en la que los centros activos son equivalentes, al mismo tiempo que asume que los calores de adsorción en todas las capas, por encima de la primera, son iguales entre sí y coinciden con el calor latente de condensación.

Con estos postulados, y a partir de los datos experimentales de presión relativa y volumen adsorbido de la isoterma de N₂, la ecuación BET proporciona el valor del volumen de la monocapa adsorbida y, por tanto, el valor del área superficial de la muestra estudiada. La forma de la ecuación

BET utilizada para determinar el área de cada una de las muestras caracterizadas en este trabajo ha sido la siguiente [BRUNAUER, 1940]:

$$\frac{p}{V \cdot (p^0 - p)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p^0} \quad (3.1)$$

donde p/p^0 es la presión relativa, V es el volumen adsorbido, V_m es el volumen de la monocapa, y C es un parámetro relacionado con el sistema adsorbato-adsorbente.

Los postulados del modelo BET han sido objeto de numerosas críticas, a partir de las cuales han surgido una serie de modelos derivados que incluyen factores correctores a la ecuación BET original. A continuación, se enumeran, a título orientativo, las principales modificaciones realizadas en la ecuación BET para ser utilizada en el cálculo del volumen de la monocapa:

1. Brunauer, Deming, Deming y Teller [BRUNAUER, 1940] propusieron la *ecuación BDDT* o de tres parámetros, con objeto de que la ecuación BET, deducida inicialmente para adsorbentes no porosos, pudiese aplicarse a adsorbentes porosos.
2. Guggenheim [GUGGENHEIM, 1957] utiliza la presión de saturación característica del adsorbente (p), en lugar de la presión de vapor del adsorbato (p^0), que no depende del vapor ni de la temperatura del proceso de adsorción.
3. Mc Millán [MC MILLÁN, 1951], por una parte, y Walker y Zettermoyer [WALKER, 1948], por otra, introdujeron términos correctivos en la ecuación BET para considerar la heterogeneidad superficial, y hacer la ecuación BET válida para una variedad más amplia de adsorbentes.
4. El efecto de la condensación capilar ha sido ampliamente tratado por muchos autores. Aquí se puede citar a Halsey

[HALSEY, 1948] y Anderson [ANDERSON, 1946], entre los más destacados. Esta última modificación presenta la ventaja de no introducir un nuevo parámetro con respecto a la ecuación BET.

5. Se han realizado varios intentos para ampliar el intervalo de cumplimiento de la teoría en sí misma. Hüttig [HÜTTIG, 1948] propone la siguiente ecuación:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C' \cdot x \cdot (1 + x)}{1 + C' \cdot x} \quad (3.2)$$

donde x es la presión relativa de equilibrio y C' es una constante. La representación de $p/V(1+x)$ frente a x sería una línea recta, de la que se calcularían V_m y C' . Los resultados de superficies específicas calculadas mediante esta ecuación difieren en un 10 % de los dados por la ecuación BET, siendo los valores de C' bastante menores que los de C .

Estas modificaciones han sido a su vez cuestionadas, debido a que en su mayoría suponen la pérdida del sentido físico que el modelo intenta explicar, de manera que a pesar de las innumerables críticas a la aplicación de la ecuación BET, ésta es, con gran diferencia, el método más usado en la determinación de la superficie específica.

Volumen de microporos: teoría potencial de Polanyi

En sólidos microporosos el término superficie específica pierde su significado físico, ya que los microporos parecen llenarse como líquido debido al potencial de adsorción creado en los mismos. La evaluación de la microporosidad de carbones activados constituye uno de los puntos más conflictivos en lo que se refiere a su cuantificación. Por un lado, la microporosidad constituye más del 90 % de la porosidad de un carbón; por otro lado, dependiendo de la distribución de la porosidad de carbones, los

diferentes métodos que permiten el cálculo de los volúmenes de microporos dan resultados dispares.

En este trabajo se han utilizado los métodos de evaluación de los volúmenes de microporos basados en la *teoría potencial de Polanyi* [POLANYI, 1914], los cuales se engloban bajo la denominación de *teoría de Polanyi-Dubinin*. La teoría potencial de Polanyi considera que existe un campo potencial en la superficie de un sólido, en el que las moléculas de adsorbato “caerían” desde un punto dado hasta la superficie. Como todos los puntos a una misma distancia tendrán el mismo potencial, se forman superficies equipotenciales que delimitarán diversos espacios (o volúmenes) de adsorción, según valores crecientes de potencial con el acercamiento a la superficie. Cuando estos espacios se llenan con el adsorbato, a una presión p y a una temperatura T , el potencial de adsorción, φ , parámetro característico del campo de fuerzas de atracción del adsorbente, se define como el trabajo necesario para transferir una molécula de adsorbato desde la superficie hasta una distancia dada de ella. En realidad, φ es el trabajo molar diferencial de adsorción, y vendrá dado por la expresión:

$$\varphi = RT \ln p^0/p \quad (3.3)$$

Para cada valor de φ existirá un cierto volumen de adsorbato (V), tanto mayor cuanto más alejado de la superficie. Puede considerarse, por tanto, que existe una relación entre el potencial de adsorción (φ) y la cantidad adsorbida (V), relación que se denomina *curva característica*.

Polanyi señala como postulado fundamental de su teoría de potencial, la invarianza de la curva característica con la temperatura. Al comprimir el adsorbato, su densidad va a variar con la distancia a la superficie, lo que implica dos suposiciones:

1. El potencial de adsorción es independiente de la cantidad de adsorbato presente en el espacio de adsorción.

2. A igualdad de condiciones, la interacción entre moléculas adsorbidas es idéntica a la existente entre moléculas no adsorbidas.

Estos dos postulados, junto con el de invarianza de la curva característica con la temperatura, son propiedades típicas de las fuerzas de dispersión de tipo van der Waals, por lo que esta teoría será aplicable a sistemas en los que existan predominantemente este tipo de fuerzas, como es el caso de los carbones activados.

La gran ventaja de la teoría de Polanyi es la de ser la única que describe cuantitativamente las superficies heterogéneas, a la vez que representa muy bien la relación entre el volumen adsorbido y la temperatura. Su fallo principal reside en no proporcionar una expresión analítica que defina las isotermas de adsorción. Este último aspecto fue analizado por Dubinin y colaboradores.

Ecuación de Dubinin-Radushkevich

Toda la teoría de Dubinin se basa en la de Polanyi, principalmente en el hecho de que en un proceso de adsorción física, los microporos se caracterizan por el llenado del volumen de los mismos con adsorbato como líquido, por lo que se desecha el concepto de superficie específica por carecer de sentido físico.

Al estudiar la dependencia de la porosidad de varios carbones activados con el grado de activación, Dubinin y colaboradores encontraron que, al considerar un amplio intervalo de cantidades adsorbidas, las curvas características de diferentes vapores sobre un mismo adsorbente eran afines, lo que les llevó a pensar que si multiplicaban el potencial de adsorción correspondiente a un volumen (W) del espacio de adsorción (φ_1) elegido arbitrariamente, por una constante (β), se podría obtener el potencial de adsorción (φ) de cualquier otra curva característica para cualquier otro

adsorbato. Dicho potencial de adsorción, resultante de las fuerzas de dispersión y polares existentes entre las moléculas adsorbidas y el sólido, es independiente de la temperatura de adsorción. Así, para dos vapores diferentes que se adsorban sobre el mismo sólido, ocupando el mismo espacio de adsorción (W), el potencial de adsorción será constante y se cumplirá:

$$\varphi / \varphi_1 = \beta \quad (3.4)$$

donde β es una constante que Dubinin denomina coeficiente de afinidad. Si se toma un adsorbato como patrón, la ecuación puede escribirse como:

$$\varphi / \varphi_0 = \beta \quad (3.5)$$

donde el subíndice cero indica el potencial de adsorción para el adsorbato tomado como patrón. La curva característica para el vapor patrón será:

$$W = f(\varphi / \beta) \quad (3.6)$$

El parámetro φ es aceptado usualmente como el potencial de adsorción en los microporos.

Dubinin y colaboradores encontraron que los carbones activados, con estructura similar a la del grafito, pero con sus planos no orientados perfectamente respecto a su eje perpendicular, presentaban una curva característica muy similar a la rama positiva de una distribución gaussiana, lo que implicaba que los espacios de adsorción podrían expresarse como una función gaussiana de los potenciales de adsorción correspondientes.

Tras el desarrollo de esas ideas y postulados, finalmente se llegó a la *ecuación de Dubinin-Radushkevich (DR)* [DUBININ, 1966]:

$$\ln W = \ln W_0 - (RT/\beta E_0)^2 \ln^2(p^0/p) \quad (3.7)$$

donde W es el volumen de adsorbato condensado en los microporos a la temperatura T y a la presión relativa p/p^0 , W_0 es el volumen total de los microporos accesibles al adsorbato, β es el factor de afinidad adsorbato-adsorbente respecto del benceno ($\beta=1$), y E_0 es la energía característica de adsorción. En este trabajo se ha tomado para el caso del nitrógeno, $\beta=0,33$, y para el dióxido de carbono, $\beta=0,36$.

La representación de $\ln W$ frente a $\ln^2 (p/p^0)$ será una línea recta, cuya intersección con el eje de ordenadas corresponderá al valor de $\ln W_0$ (parámetro que según Dubinin es el más importante y el que mejor caracteriza a un sólido microporoso), mientras que a partir de la pendiente de la recta se deduce el valor de E_0 , parámetro relacionado con la anchura media de los poros. Para materiales carbonosos donde la microporosidad está comprendida entre 0,4 y 1,5 nm (E_0 toma valores entre 17 y 35 kJ mol⁻¹), Stoeckli y Ballerini [STOECKLI, 1991] propusieron la siguiente ecuación empírica que relaciona la energía característica E_0 y el tamaño medio de poro, L :

$$L(nm) = \frac{10,8}{E_0 - 11,4} \quad (3.8)$$

La ecuación DR difiere de la ecuación BET en que no se basa en un modelo para describir la adsorción física de gases, sino que es un método empírico que tiene en cuenta las distintas energías de adsorción.

El método BET se aplica a isotermas de adsorción de N₂. La elección de N₂ como el adsorbato más recomendable para aplicar el método BET, radica en el hecho de que el empaquetamiento en la superficie no se ve influido por el adsorbente, sino que depende en buena medida del propio adsorbato. De este modo el área que ocupa la molécula de adsorbato sobre la superficie (a_m) es prácticamente constante para distintos sólidos, e igual a la obtenida a partir de la densidad del líquido.

La ecuación DR se puede aplicar tanto a la adsorción de N_2 como de CO_2 , siempre en la zona de presiones relativas bajas ($< 0,1$ para el caso de N_2). La molécula de N_2 presenta mayores dimensiones que la de CO_2 ($3,65 \text{ \AA}$ frente a $3,3 \text{ \AA}$) [MAHAJAN, 1991]. Además posee un momento cuadrupolar menor, facilitando el llenado de los mesoporos a presiones relativas altas; el CO_2 , por el contrario, debido a su mayor momento cuadrupolar, ve favorecida su adsorción a presiones relativas bajas y, por lo tanto, permite determinar los microporos más estrechos [BYRNE, 1995].

La temperatura elegida para la determinación de la isoterma de adsorción varía en función del adsorbato, siendo $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ para el N_2 , y $0 \text{ }^\circ\text{C}$ en el caso del CO_2 . Esto va a influir de manera notable en los resultados obtenidos, ya que la baja temperatura que se utiliza para el N_2 hace que disminuya su difusión a través de los poros de manera que no se accede a los poros de tamaño menor. Por lo tanto, el N_2 se utiliza generalmente para la caracterización de los microporos de tamaño mayor ($1 - 2 \text{ nm}$) y los mesoporos ($2 - 50 \text{ nm}$), mientras que el CO_2 aporta información acerca de los microporos más estrechos ($< 1 \text{ nm}$).

En el presente trabajo se ha aplicado el método BET a las isotermas de adsorción de N_2 , y la ecuación DR a las isotermas de adsorción de CO_2 y de N_2 .

3.2.2.1. Isotermas de adsorción de N_2

Las isotermas de adsorción de nitrógeno a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ se realizaron en un equipo volumétrico de análisis de área superficial y porosidad, Micromeritics TriStar 3000. Previamente las muestras fueron desgasificadas en una línea de vacío a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, durante el tiempo necesario para alcanzar un vacío inferior a $7 \cdot 10^{-4}$ torr en cada muestra.

El volumen total de poros (V_p) ha sido estimado a partir del volumen total de N_2 adsorbido como líquido, determinado a partir de las isotermas de

N₂ a presiones relativas (p/p^0) de aproximadamente 0,99. Por otra parte, el área superficial ha sido obtenida a partir de la *ecuación BET* (S_{BET}), aplicada a las isothermas de adsorción de N₂ en el intervalo de presiones relativas comprendido entre 0,01-0,1. Además, se ha aplicado la *ecuación de Dubinin-Radushkevich* a las isothermas de N₂, en el intervalo de presiones relativas comprendido entre 0,0001-0,018 para la obtención de W_0 .

El tamaño medio de microporo (L_0) se ha calculado mediante la *ecuación* empírica de *Stoeckli-Ballerini*. La aplicación de dicha ecuación para el cálculo de L_0 se ha realizado dentro del intervalo de valores de E_0 que dichos autores determinaron empíricamente para su aplicación, 17-35 kJ mol⁻¹.

Serie de carbones PFN

La Figura 3.5 muestra las isothermas de adsorción de N₂ a -196 °C de la serie PFN. La Tabla 3.12 resume los parámetros texturales calculados a partir de las isothermas así como la densidad de helio de los materiales.

Si se analiza la Figura 3.5, se observa que la isoterma de la muestra carbonizada, PFNC8, muestra una insignificante o casi nula adsorción de nitrógeno. Sin embargo, las muestras activadas, PFNA9-20 y PFNA9-37, presentan isothermas de adsorción de nitrógeno de tipo I [SING, 1985], características de sólidos microporosos, en las que prácticamente todo el N₂ es adsorbido a presiones relativas bajas mientras que a presiones mayores el volumen adsorbido se mantiene prácticamente constante. Por tanto, las dos muestras activadas son eminentemente microporosas.

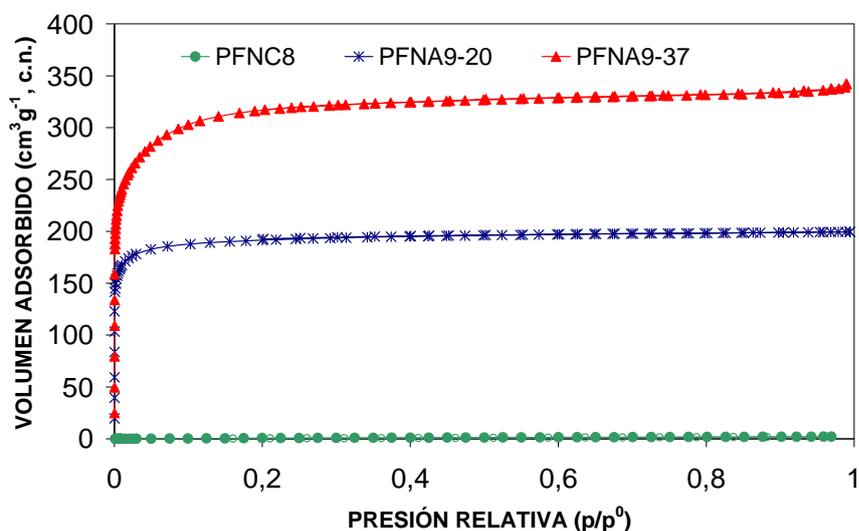


Figura 3.5. Isotermas de adsorción de N_2 a -196 °C de la serie PFN.

Comparando la forma de las isotermas de las dos muestras activadas, se puede ver que el codo que presenta la isoterma de PFNA9-20 a presiones relativas bajas es más pronunciado que el de PFNA9-37. Esta última, presentaría una distribución de tamaño de microporo más ancha. Por otro lado, de las dos muestras activadas, PFNA9-37 es la que presenta el mayor volumen de nitrógeno adsorbido en todo el intervalo de presiones relativas, siendo casi el doble del volumen adsorbido por PFNA9-20.

La activación física con CO_2 ejerce un efecto positivo en el desarrollo de las características texturales de las muestras activadas. Si se observan los valores del área superficial, S_{BET} , presentados en la Tabla 3.12 se puede ver cómo la muestra activada hasta el 20 % aumenta el valor de S_{BET} de manera considerable respecto al carbonizado original, PFNC8. Por otro lado, si el tiempo de activación se alarga hasta llegar a un grado de burn-off próximo al 40 %, PFNA9-37, el valor de S_{BET} casi se duplica con respecto a la muestra activada al 20 %, PFNA9-20. De forma análoga, el

volumen total de poros, V_p , también es más elevado para la muestra activada con CO_2 hasta el 37 % de burn-off.

Tabla 3.12. Parámetros texturales calculados a partir de las isotermas de N_2 a -196°C , y densidad de helio de las muestras de la serie PFN

| Muestra | d_{He} (g cm^{-3}) | V_p (cm^3g^{-1}) | DR | | BET | | D (nm) |
|----------|---|---|---|---------------|---|-----------|-----------|
| | | | W_0 (cm^3g^{-1}) | L_0 (nm) | S_{BET} (m^2g^{-1}) | p/p^0 | |
| PFNC8 | 1,90 | 0,00 | 0,00 | - | 2 | 0,01-0,80 | - |
| PFNA9-20 | 2,02 | 0,31 | 0,29 | 0,84 | 755 | 0,01-0,07 | 0,81 |
| PFNA9-37 | 2,08 | 0,52 | 0,45 | - | 1211 | 0,01-0,10 | 0,87 |

Por otra parte, la densidad de helio aumenta ligeramente en la muestra activada debido a la reorganización de las estructuras carbonosas, tras la pérdida de la materia volátil por efecto del tratamiento térmico asociado. Así, PFNA9-37 es la muestra de la serie que presenta una mayor densidad.

Mediante la aplicación de la ecuación de DR y la ecuación de Stoeckli-Ballerini a las isotermas de N_2 , se evaluaron los valores de W_0 y L_0 , presentados en la Tabla 3.12. El cálculo del diámetro medio de poro mediante la ecuación, $D = 2 \cdot V_p / S_{\text{BET}}$, asumiendo geometría de rendija, se aproxima al tamaño medio de microporo (L_0), obtenido mediante la aplicación de la ecuación empírica de Stoeckli-Ballerini, aunque dicha ecuación empírica sólo ha sido aplicable a la muestra PFNA9-20, ya que la energía característica de las demás muestras de la serie, toma valores que se encuentran fuera del intervalo establecido para la aplicación de la ecuación de Stoeckli-Ballerini ($17 \leq E_0 \leq 35 \text{ kJ mol}^{-1}$). Se observa que el diámetro medio de poro, D , es similar en ambas muestras activadas aunque PFNA9-37 presenta un diámetro ligeramente mayor debido a su distribución de

microporos más ancha, fruto de la activación hasta porcentajes mayores de burn-off.

Con respecto a los valores de W_0 , se observa que siguen una tendencia al alza cuando la muestra es sometida al proceso de activación. Esto se debe a la acción que ejerce el CO_2 al reaccionar lentamente con la muestra y al eliminar parte de los residuos de carbonización que pudieran estar bloqueando los poros.

Serie de carbones PFCL

La Figura 3.6 muestra las isotermas de adsorción de N_2 a -196°C de las muestras de la serie PFCL sin aditivo. Las isotermas corresponden a dos carbonizados, CLC6 (carbonizado a 600°C) y CLC8 (carbonizado a 800°C), y dos muestras activadas hasta el 20 y el 40 % de burn-off. Las muestras fueron activadas con CO_2 a 900°C partiendo del carbonizado a 800°C (CLC8).

La Tabla 3.13 resume los parámetros texturales calculados a partir de dichas isotermas. Se incluyen también las densidades de He de los materiales preparados.

En esta serie de carbones las isotermas de las muestras activadas son de tipo I, propias de sólidos microporosos, al igual que en la serie PFN. El codo de dichas isotermas a presiones relativas bajas también es más pronunciado para CLA9-20 que para CLA9-40, lo que indica que la microporosidad que posee la primera es más estrecha que la activada hasta el 40 %.

La activación física con CO_2 tiene un efecto significativo en el desarrollo de la textura, y la muestra activada hasta el 40% de burn-off, CLA9-40, presenta los valores mayores de S_{BET} y de volumen total de poros, V_p . El efecto de la activación sobre la porosidad es mayor en esta serie de

carbones, ya que tanto los valores del volumen de poros como la S_{BET} de CLA9-40 son más del doble que los de CLA9-20.

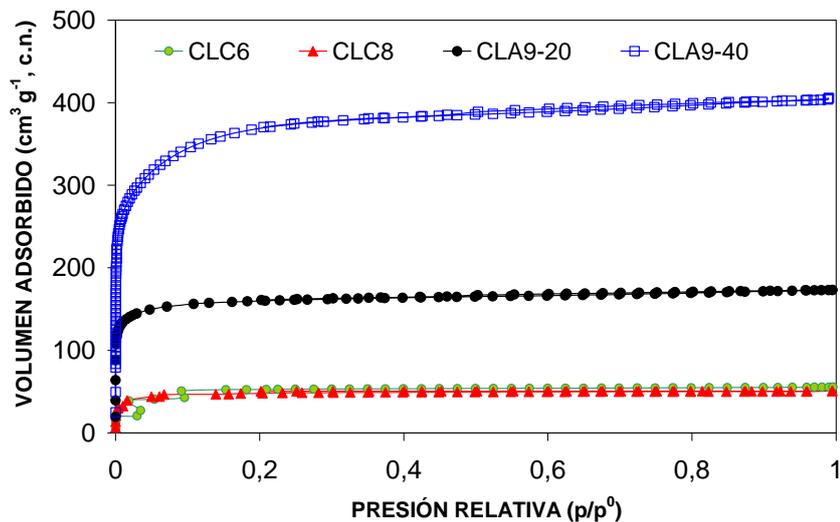


Figura 3.6. Isotermas de adsorción de N_2 a -196 °C de la serie PFCL sin aditivo.

Los carbonizados se obtuvieron a distintas temperaturas de carbonización (600 y 800 °C) para estudiar el efecto de la temperatura sobre los parámetros texturales. Como se observa en la Figura 3.6, ambos carbonizados presentan unas isotermas de adsorción de N_2 similares, lo que se traduce en parámetros texturales prácticamente idénticos (Tabla 3.13). De ello se concluye que la temperatura de carbonización en estas muestras, no influye significativamente en las características texturales de los carbonizados resultantes.

La muestra que presenta mayor microporosidad es CLA9-40, que se corresponde con la muestra que mayor área BET presenta. En general se observa que el volumen total de poros, y el volumen de microporos son similares para cada muestra, por lo que la mayor parte de la porosidad se corresponde con poros menores de 2 nm.

Tabla 3.13. *Parámetros texturales calculados a partir de las isotermas de N₂ a -196 °C, y densidad de helio de las muestras de la serie PFCL sin aditivo*

| Muestra | d _{He} (g cm ⁻³) | V _p (cm ³ g ⁻¹) | DR | | BET | | D (nm) |
|---------|--|--|--|------------------------|---|------------------|-----------|
| | | | W ₀ (cm ³ g ⁻¹) | L ₀ (nm) | S _{BET} (m ² g ⁻¹) | p/p ⁰ | |
| CLC6 | 1,42 | 0,09 | 0,07 | - | 185 | 0,0005-0,25 | 0,94 |
| CLC8 | 1,81 | 0,08 | 0,08 | - | 176 | 0,0001-0,16 | - |
| CLA9-20 | 1,95 | 0,27 | 0,24 | 0,96 | 626 | 0,01-0,07 | 0,85 |
| CLA9-40 | 2,11 | 0,62 | 0,51 | 1,45 | 1.381 | 0,01-0,09 | 0,91 |

El tamaño medio de microporo, L_0 , no ha sido calculado para los carbonizados debido a que el valor de E_0 no se encontraba en el intervalo de aplicación de la ecuación de Stoeckli-Ballerini. Los valores de L_0 para las muestras activadas indican, nuevamente, que la activación prolongada ejerce un efecto de ensanchamiento de las paredes de los microporos, debido a la acción del CO₂ sobre la muestra. Así, el valor de L_0 es mayor en CLA9-40 (1,45 nm) que en CLA9-20 (0,96 nm).

Serie de carbones E1

La Figura 3.7 muestra las isotermas de adsorción de N₂ de las muestras de la serie PFCL, con 1 % de etilenglicol. Las isotermas corresponden a cuatro carbonizados, E1C6 (carbonizado a 600 °C), E1C7 (carbonizado a 700 °C), E1C8 (carbonizado a 800 °C) y E1C9 (carbonizado a 900 °C) y cinco muestras activadas con CO₂. Una muestra fue activada a 750 °C (E1C7A75-16), dos a 800 °C (E1C7A8-24 y E1C7A8-41), y otras dos a 900 °C (E1C8A9-20 y E1C8A9-40).

La Tabla 3.14 resume los parámetros texturales calculados a partir de las isotermas de todas las muestras de esta serie, así como sus respectivas densidades de He.

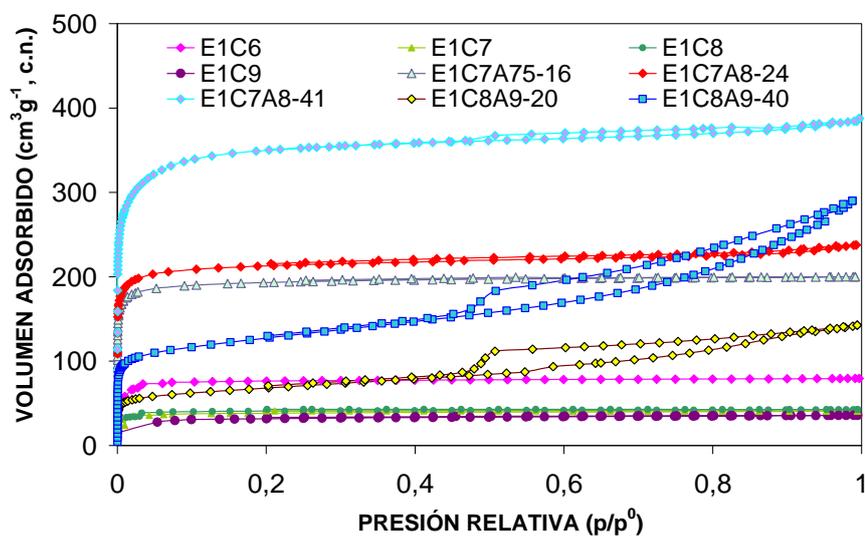


Figura 3.7. Isotermas de adsorción de N_2 a -196 °C de la serie PFCL con etilenglicol al 1 %.

Tabla 3.14. Parámetros texturales calculados a partir de las isotermas de N_2 a -196 °C, y densidad de helio de las muestras de la serie E1

| Muestras | d_{He} ($g\ cm^{-3}$) | V_p ($cm^3\ g^{-1}$) | DR | | BET | | D (nm) |
|------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------|--------------------------------|-------------------------|-----------|
| | | | W_0 ($cm^3\ g^{-1}$) | L_0 (nm) | S_{BET} ($m^2\ g^{-1}$) | p/p^0 | |
| E1C6 | 1,48 | 0,12 | 0,13 | - | 300 | $4 \cdot 10^{-4}$ -0,1 | 0,82 |
| E1C7 | 1,68 | 0,06 | 0,06 | 1,30 | 147 | $3 \cdot 10^{-4}$ -0,13 | 0,86 |
| E1C8 | 1,89 | 0,07 | 0,06 | 1,91 | 161 | 0,001-0,10 | 0,83 |
| E1C9 | 1,81 | 0,06 | 0,05 | 1,89 | 129 | 0,05-0,10 | 0,86 |
| E1C7A75-16 | 1,85 | 0,31 | 0,31 | 0,85 | 781 | 0,003-0,03 | 0,80 |
| E1C7A8-24 | 1,85 | 0,37 | 0,33 | 0,90 | 841 | 0,01-0,07 | 0,88 |
| E1C7A8-41 | 1,96 | 0,60 | 0,51 | 1,15 | 1.369 | 0,012-0,072 | 0,87 |
| E1C8A9-20 | 1,86 | 0,19 | 0,10 | 1,36 | 215 | 0,009-0,09 | 1,79 |
| E1C8A9-40 | 1,89 | 0,44 | 0,18 | 1,23 | 462 | 0,01-0,10 | 1,91 |

Análisis comparativo de las muestras carbonizadas a distintas temperaturas

Los carbonizados presentan isotermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ de tipo I, características de procesos en los que se produce el llenado de los microporos. Presentan los volúmenes menores de N_2 adsorbido de toda la serie, y, en consecuencia, los valores de V_p y S_{BET} más bajos. Por tanto, el desarrollo textural de los carbonizados es muy limitado. Sin embargo, la coincidencia de los valores de V_p y W_0 indica que los poros presentes se corresponden con poros menores de 2 nm.

Analizando el efecto de la temperatura de carbonización se observa que el carbonizado obtenido a menor temperatura, $600\text{ }^\circ\text{C}$, presenta un volumen adsorbido de N_2 y unos valores de V_p y S_{BET} significativamente superiores al resto de carbonizados, que presentan isotermas de adsorción de N_2 y parámetros texturales similares.

Análisis comparativo de las muestras activadas a 750 y 800 °C

A partir del carbonizado obtenido a $700\text{ }^\circ\text{C}$ se prepararon tres muestras por activación física con CO_2 a dos temperaturas, 750 y $800\text{ }^\circ\text{C}$. La activación a $800\text{ }^\circ\text{C}$ se realizó hasta dos porcentajes de burn-off, 24 y 41 %.

Si se analizan las isotermas de las muestras E1C7A8-24 y E1C7A8-41 (Figura 3.7), se observa que ambas presentan isotermas tipo I, característica de materiales microporosos. La forma del codo a presiones relativas bajas indica que la microporosidad es más estrecha en la muestra E1C7A8-24.

A partir de $p/p^0 > 0,4$ se observa un pequeño bucle de histéresis en la muestra activada al 41 %, indicativo de la presencia de cierta mesoporosidad (poros comprendidos entre 2 y 50 nm).

La muestra E1C7A8-41 es la que presenta un mayor desarrollo textural de toda la serie E1, alcanzando un valor de S_{BET} de $1.369 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, y de W_0 de $0,51 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

Con la misma temperatura de carbonización, $700 \text{ }^\circ\text{C}$, pero variando la de activación, se obtuvo la muestra E1C7A75-16, activada con CO_2 a $750 \text{ }^\circ\text{C}$. Esta muestra presenta una isoterma de adsorción de N_2 similar a la muestra E1C7A8-24, aunque esta última presenta unos valores de S_{BET} y V_p ligeramente superiores.

Con respecto al tamaño medio de microporo, L_0 , se observa una tendencia ascendente de dicho valor a medida que el grado de activación es mayor, y también a medida que aumenta la temperatura de activación.

Análisis comparativo de las muestras activadas a $900 \text{ }^\circ\text{C}$

A partir del carbonizado obtenido a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ se prepararon dos muestras por activación con CO_2 a $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Esta activación se realizó hasta dos porcentajes de burn-off, 20 y 40 %.

Las isotermas de las muestras activadas, E1C8A9-20 y E1C8A9-40, son de tipo IV, presentando bucles característicos de histéresis a presiones relativas por encima de 0,4, que indican la existencia de mesoporos. La forma del bucle de histéresis, tipo H4, indica mesoporosidad en forma de rendija. Estas muestras presentan los valores de diámetro medio de poro, D , mayores de la serie.

La muestra E1C8A9-40 presenta unos valores de S_{BET} y V_p que duplican los de la muestra E1C8A9-20. Se confirma, por tanto, la tendencia que se venía observando de que la extensión en la duración del proceso de activación del carbonizado, se traduce en un mayor desarrollo textural.

En lo que respecta al intervalo de presiones relativas bajas, ambas muestras presentan microporosidad estrecha, caracterizada por el codo pronunciado que dibuja la isoterma a estas presiones.

El análisis de las isotermas de adsorción de N_2 de la serie de carbones E1, permite concluir que el efecto de la temperatura de carbonización y de la temperatura de activación sobre la textura de los materiales es significativo. La activación a distintas temperaturas de carbonizados con texturas porosas similares, ha permitido obtener materiales con características texturales diferentes.

Se puede concluir que las condiciones óptimas para lograr materiales de S_{BET} elevada, a partir de las muestras con un 1 % de etilenglicol son una temperatura de carbonización de 700 °C y una temperatura de activación de 800 °C. El grado de burn-off con el que se obtuvieron los mejores resultados de la serie fue del 40 %.

Serie de carbones E10

En la Figura 3.8 se muestran las isotermas de adsorción de N_2 de la muestra preparada con 10 % de etilenglicol carbonizada a 800 °C, y de las dos muestras activadas a 900 °C hasta grados de burn-off del 20 y 46 %, respectivamente. En la Tabla 3.15 se resumen los valores de los parámetros texturales calculados a partir de las isotermas, así como la densidad de helio de cada material.

Las isotermas de esta serie son de tipo I, características de sólidos microporosos. El carbonizado, E10C8, presenta un volumen de N_2 adsorbido muy pequeño lo que indica un desarrollo textural pobre. Como se ha observado en las series de carbones anteriores, tras el proceso de activación, el volumen adsorbido de N_2 aumenta considerablemente, y las muestras activadas presentan un acodamiento a presiones relativas bajas, más

pronunciado en la muestra activada a un menor porcentaje de burn-off, indicativo de la presencia de microporosidad.

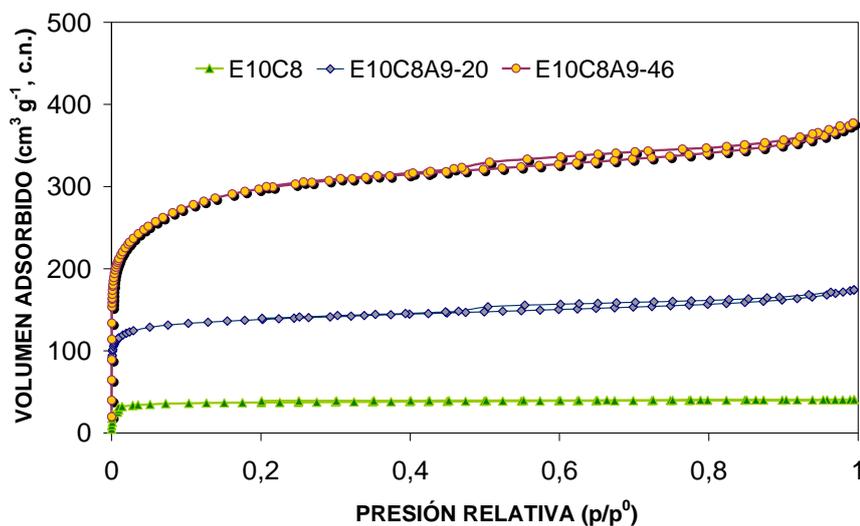


Figura 3.8. Isotermas de adsorción de N_2 a -196 °C de la serie PFCL con etilenglicol al 10 %.

Tabla 3.15. Parámetros texturales calculados a partir de las isotermas de N_2 , y densidad de helio de las muestras de la serie E10

| Muestra | d_{He} ($g\ cm^{-3}$) | V_p ($cm^3\ g^{-1}$) | DR | | BET | | D (nm) |
|------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------|--------------------------------|-------------------------|-----------|
| | | | W_0 ($cm^3\ g^{-1}$) | L_0 (nm) | S_{BET} ($m^2\ g^{-1}$) | p/p^0 | |
| E10C8 | 1,80 | 0,06 | 0,07 | - | 144 | $3 \cdot 10^{-4}$ -0,10 | 0,87 |
| E10C8A9-20 | 1,89 | 0,27 | 0,21 | 1,04 | 538 | 0,01-0,05 | 0,99 |
| E10C8A9-46 | 2,06 | 0,58 | 0,40 | 1,38 | 1.103 | 0,01-0,10 | 1,05 |

En la isoterma de la muestra activada al 46 %, E10C8A9-46, los valores tanto de W_0 como de S_{BET} se duplican con respecto a la muestra activada hasta el 20% de burn-off. Sin embargo, la diferencia en los tamaños medio de microporo (L_0) entre las muestras de la serie no es tan acusada.

En las muestras activadas se observa que la rama de adsorción forma un pequeño bucle de histéresis con la de desorción, de tipo H4, que indica la presencia de mesoporosidad en forma de rendija.

Analizando los parámetros texturales calculados a partir de las isothermas de adsorción de N_2 se observa que los valores de V_p (de los cuales, una parte muy importante son microporos), y S_{BET} de la muestra activada al 46 % son bastante elevados en comparación con las demás muestras de la serie. Por otro lado, estos valores son del orden de los obtenidos para la muestra de la serie E1 activada al 41 %, E1C7A8-41.

Serie de carbones PE1 y PE10

La Figura 3.9 muestra las isothermas de adsorción de nitrógeno de las series de carbones preparadas con polietilenglicol al 1 y 10 %.

Se han preparado muestras carbonizando a dos temperaturas, 700 y 800 °C (PE1C7, PE1C8 y PE10C8), y activando a dos temperaturas, 800 y 900 °C, hasta diferentes grados de burn-off (PE1C7A8-40, PE1C8A9-20, PE1C8A9-27 y PE1C8A9-36). La Tabla 3.16 muestra los parámetros texturales calculados a partir de las isothermas, así como el valor de las densidades de helio para cada muestra.

En general, las isothermas de las muestras carbonizadas son de tipo I; las muestras PE1C8A9-20, PE1C8A9-27 y PE1C8A9-36 presentan isothermas de un tipo intermedio ente I y IV, ya que tienen pequeños bucles de histéresis de tipo H4 a partir de presiones relativas superiores a 0,4; sin embargo, estos bucles son estrechos, indicando un bajo desarrollo de mesoporosidad. La muestra PE1C7A8-40 exhibe una isoterma de tipo IV, con un bucle de histéresis de tipo H4 bastante ancho.

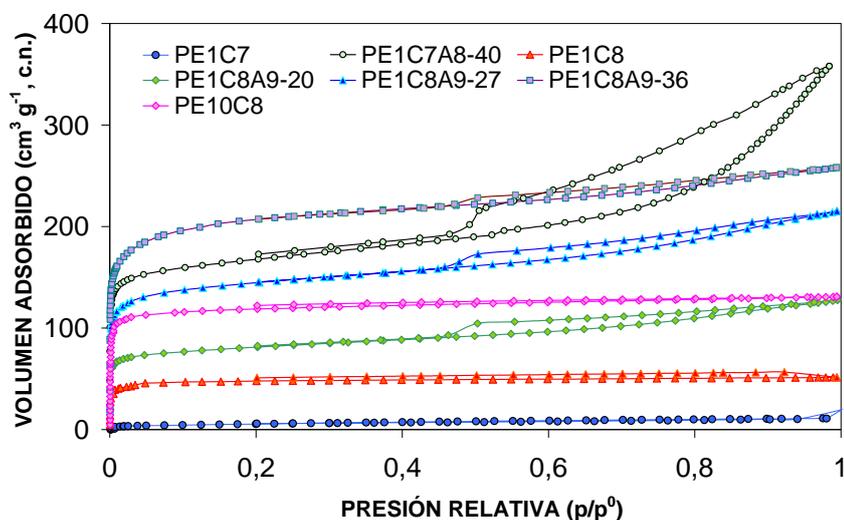


Figura 3.9. Isotermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ de las series PE1 y PE10.

La resina original PE1 se carbonizó a $700\text{ }^\circ\text{C}$ y a $800\text{ }^\circ\text{C}$, con el fin de establecer la temperatura de carbonización más idónea. De las isotermas de los carbonizados se deduce que a $800\text{ }^\circ\text{C}$ el carbonizado ha desarrollado más textura y, por tanto, posee una mayor adsorción de N_2 . Esto se traduce en valores mayores de V_p y S_{BET} . La activación con CO_2 de ambos carbonizados favorece un aumento de la porosidad. En el caso de la muestra activada a partir del carbonizado obtenido a $700\text{ }^\circ\text{C}$, se favorece un mayor desarrollo de mesoporosidad que en las muestras activadas a partir del carbonizado obtenido a $800\text{ }^\circ\text{C}$.

Para el carbonizado preparado a partir de la resina con 10 % de polietilenglicol, PE10C8, se obtienen mejores resultados tanto en volumen de N_2 adsorbido como de área superficial, que incluso para la muestra activada PE1C8A9-20. Parece, por tanto, que en esta serie el porcentaje de aditivo añadido durante la síntesis del material ejerce un gran efecto sobre sus características texturales.

Tabla 3.16. Parámetros texturales calculados a partir de las isotermas de N_2 , y densidad de helio de las muestras de la serie PE1 y PE10

| Muestra | d_{He} ($g\ cm^{-3}$) | V_p ($cm^3\ g^{-1}$) | DR | | BET | | D (nm) |
|------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------|--------------------------------|-------------------------|-----------|
| | | | W_0 ($cm^3\ g^{-1}$) | L_0 (nm) | S_{BET} ($m^2\ g^{-1}$) | p/p^0 | |
| PE1C7 | 1,55 | 0,03 | 0,01 | - | 17 | 0,019-0,075 | 3,47 |
| PE1C7A8-40 | 1,88 | 0,54 | 0,26 | 1,10 | 627 | 0,011-0,103 | 1,73 |
| PE1C8 | 1,82 | 0,08 | 0,08 | 1,78 | 183 | $2 \cdot 10^{-4}$ -0,03 | 0,87 |
| PE1C8A9-20 | 1,81 | 0,20 | 0,12 | 1,07 | 306 | 0,01-0,10 | 1,30 |
| PE1C8A9-27 | 1,90 | 0,33 | 0,22 | 1,12 | 553 | 0,01-0,05 | 1,20 |
| PE1C8A9-36 | 2,03 | 0,40 | 0,30 | 1,31 | 783 | 0,01-0,10 | 1,02 |
| PE10C8 | 1,92 | 0,25 | 0,25 | - | 472 | 0,005-0,05 | 0,85 |

Si se comparan las isotermas de la Figura 3.9 y los parámetros de la Tabla 3.16 obtenidos para todas las muestras, se observa que la muestra que adsorbe más N_2 a presiones relativas inferiores a 0,1 es PE1C8A9-36, por lo que presenta el valor mayor de S_{BET} . Sin embargo, el mayor volumen total de N_2 adsorbido, V_p , corresponde a la muestra PE1C7A8-40. Esto es debido a la creación de mesoporosidad en esta muestra.

3.2.2.2. Isotermas de adsorción de CO_2

Las isotermas de adsorción de dióxido de carbono a $0\ ^\circ C$ se realizaron en un equipo volumétrico de análisis de área superficial y porosidad, Micromeritics TriStar 3000. Previamente las muestras fueron desgasificadas en una línea de vacío a $100\ ^\circ C$, durante el tiempo necesario para alcanzar un vacío inferior a $7 \cdot 10^{-4}$ torr en cada muestra.

La representación conjunta de las isotermas de adsorción de CO_2 a $0\ ^\circ C$ hasta presiones relativas de aproximadamente 0,035, de las distintas series de carbones preparados en este trabajo, permitirá visualizar los

cambios que los diferentes tratamientos producen en la microporosidad más estrecha, caracterizada por tamaños de poro inferiores a 1 nm.

A partir de las isotermas de CO₂, y aplicando la ecuación de *Dubinin-Radushkevich*, se han calculado los siguientes parámetros que se muestran en las correspondientes tablas de cada serie de muestras:

- W_0 (cm³ g⁻¹): volumen de microporos accesibles al adsorbato.
- E_0 (kJ mol⁻¹): energía característica de adsorción.
- L_0 (nm): tamaño medio de microporo estrecho.
- S_{DR} (m² g⁻¹): superficie calculada según la ecuación DR.

En general, la capacidad adsorbente en el intervalo de presiones relativas bajas en el que se evalúan las isotermas de adsorción de CO₂, se incrementa con la activación, lo que se manifiesta por una pendiente mayor de las isotermas para las muestras activadas que para las carbonizadas. Una pendiente más pronunciada, es decir, una isoterma de adsorción de CO₂ con menor curvatura indica que, a igualdad de presiones relativas, el volumen adsorbido será mayor y la distribución de tamaños de microporo será más ancha.

Serie de carbones PFN

La Figura 3.10 muestra las isotermas de adsorción de CO₂ de la serie de resinas básicas PFN. La Tabla 3.17 resume los parámetros calculados a partir de dichas isotermas, aplicando la ecuación DR.

La muestra carbonizada, PFNC8 presenta una isoterma en la que el volumen de CO₂ adsorbido es menor, con una curvatura más pronunciada que en las otras muestras, indicativa de que las interacciones adsorbato-adsorbente son más fuertes y, por tanto, que la microporosidad en esta muestra es más estrecha. Esto se traduce en un valor de L_0 menor y en un valor de la energía característica, E_0 , mayor que el de las muestras activadas.

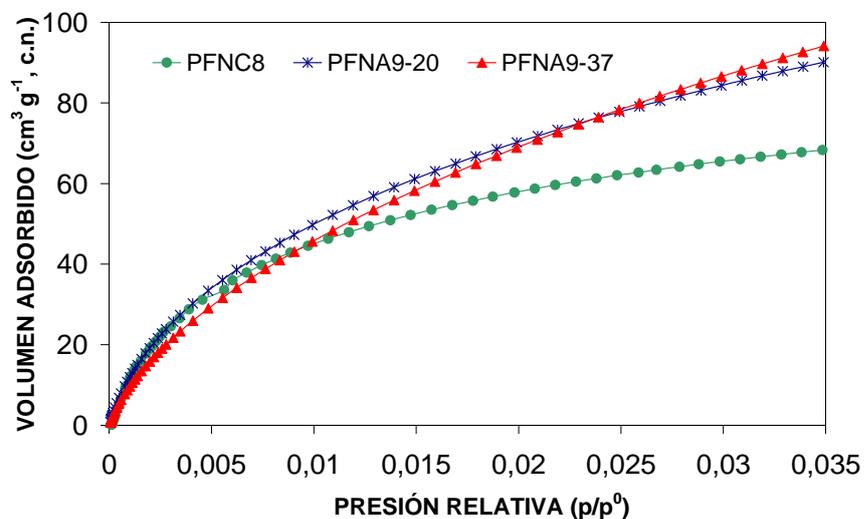


Figura 3.10. Isotermas de adsorción de CO₂ a 0 °C de las muestras de la serie PFN.

La activación con CO₂ se traduce en un aumento del volumen de CO₂ adsorbido y en una curvatura de las isotermas menos pronunciada. Esto indica que la distribución de tamaños de microporo estrecho en las muestras activadas es más ancha que en el carbonizado. Si se comparan las isotermas de esta serie, se observa que la muestra PFNA9-20 presenta un volumen total de gas adsorbido mayor que PFNA9-37, a $p/p^0 < 0,02$, sin embargo, a $p/p^0 = 0,035$, el volumen adsorbido por PFNA9-37 es ligeramente superior. Esto explica que el volumen de microporos estrechos, W_0 , sea mayor en PFNA9-20.

Tabla 3.17. Parámetros texturales calculados mediante aplicación de la ecuación DR a las isotermas de CO₂ a 0 °C de las muestras de la serie PFN

| Muestra | W_0 (cm ³ g ⁻¹) | E_0 (kJ mol ⁻¹) | L_0 (nm) | S_{DR} (m ² g ⁻¹) |
|----------|--|-------------------------------|------------|--|
| PFNC8 | 0,22 | 30,3 | 0,57 | 566 |
| PFNA9-20 | 0,30 | 27,2 | 0,68 | 773 |
| PFNA9-37 | 0,26 | 26,8 | 0,70 | 684 |

Serie de carbones PFCL

La Figura 3.11 presenta las isotermas de adsorción de CO_2 a 0°C de las muestras sin aditivo de la serie de resinas ácidas PFCL. La Tabla 3.18 muestra los parámetros calculados aplicando la ecuación DR a las isotermas de adsorción de CO_2 .

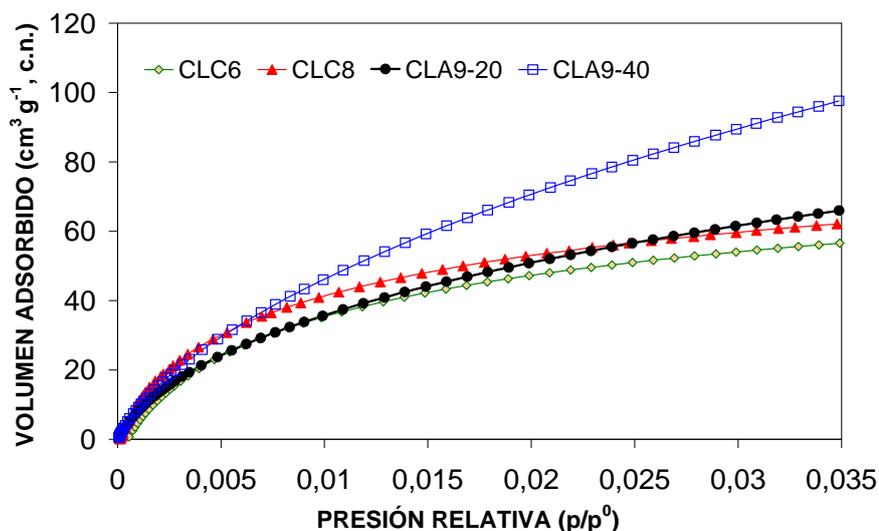


Figura 3.11. Isotermas de adsorción de CO_2 a 0°C de las muestras de la serie PFCL sin aditivo.

La muestra carbonizada a 800°C , y activada a 900°C hasta un 40 % de burn-off, CLA9-40, se diferencia claramente de las demás, presentando la pendiente más pronunciada, y los valores mayores del volumen de microporos, W_0 , y de la superficie de microporos, S_{DR} . CLA9-20 presenta una pendiente mayor que los dos carbonizados, aunque a $p/p^0 < 0,015$ la isoterma se superpone a la de CLC6. Los carbonizados presentan isotermas características de materiales con microporosidad muy estrecha.

Tabla 3.18. *Parámetros texturales calculados mediante aplicación de la ecuación DR a las isotermas de CO₂ a 0 °C de las muestras de la serie PFCL*

| Muestra | W_0 (cm ³ g ⁻¹) | E_0 (kJ mol ⁻¹) | L_0 (nm) | S_{DR} (m ² g ⁻¹) |
|---------|--|-------------------------------|------------|--|
| CLC6 | 0,19 | 28,9 | 0,62 | 493 |
| CLC8 | 0,19 | 31,1 | 0,55 | 500 |
| CLA9-20 | 0,22 | 26,7 | 0,71 | 586 |
| CLA9-40 | 0,29 | 26,1 | 0,74 | 763 |

Serie de carbones E1

La Figura 3.12 representa las isotermas de adsorción de CO₂ de las muestras carbonizadas a distintas temperaturas, así como las muestras activadas con CO₂. La Tabla 3.19 muestra los parámetros calculados a partir de estas isotermas aplicando la ecuación DR. Las muestras con etilenglicol al 1 % se carbonizaron a distintas temperaturas.

De las isotermas de CO₂ se deduce que la temperatura de carbonización de 700 °C es con la que se consiguen mejores resultados de textura: volúmenes de adsorción más elevados, y valores mayores de S_{DR} y W_0 .

Si se observa la isoterma de la muestra carbonizada a 800 °C y se compara con las de las activadas, E1C8A9-20 y E1C8A9-40, se puede ver que la activación ha empeorado las características texturales del carbonizado inicial, ya que las isotermas de E1C8A9-20 y E1C8A9-40 presentan un volumen adsorbido considerablemente menor que los carbonizados, y tanto los valores de S_{DR} como de W_0 disminuyen tras la activación.

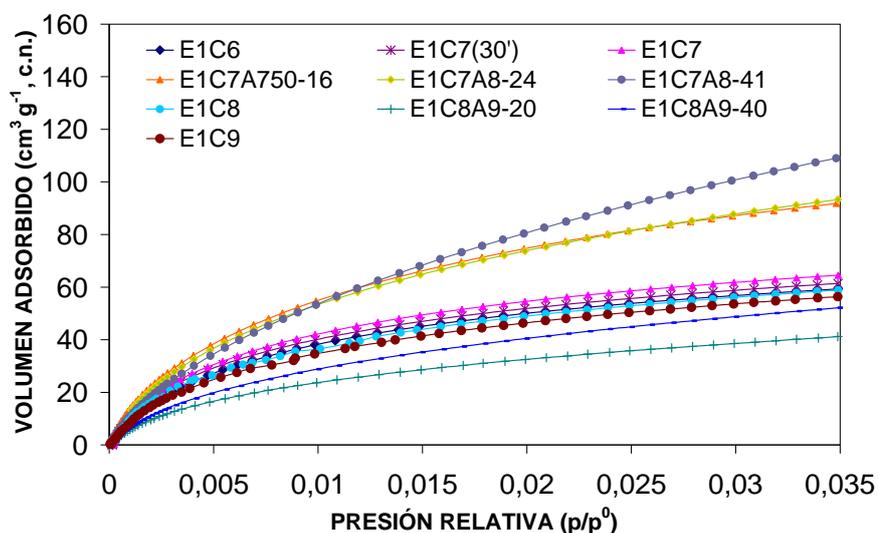


Figura 3.12. Isotermas de adsorción de CO_2 a $0\text{ }^\circ\text{C}$ de las muestras de la serie E1.

Sin embargo, si se parte del carbonizado a $700\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura de carbonización óptima en esta serie, y la activación se lleva a cabo a $800\text{ }^\circ\text{C}$, se obtienen E1C7A8-24 y E1C7A8-41, que presentan los valores mayores de S_{DR} y W_0 de la serie. De estas dos últimas muestras, E1C7A8-41 presenta un volumen de CO_2 adsorbido que supera los $100\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ en condiciones normales, valor superior al resto de las muestras, y presenta una isoterma con una pendiente elevada, indicativa de una distribución ancha de microporos.

Por otra parte, se realizó una activación a $750\text{ }^\circ\text{C}$, para estudiar la influencia de la temperatura de activación del carbonizado E1C7, y se obtuvo la muestra E1C7A75-16, la cual presenta características texturales muy similares a la activada a $800\text{ }^\circ\text{C}$ hasta el 24 % de burn-off. No obstante, la muestra E1C7A8-24 presenta un tiempo de activación dos veces menor que el de E1C7A75-16 (ver Tabla 3.7), con lo que el consumo energético para la obtención de esta muestra es notablemente superior.

Tabla 3.19. *Parámetros texturales calculados mediante aplicación de la ecuación DR a las isotermas de CO₂ a 0 °C de las muestras de la serie E1*

| Muestra | W ₀ (cm ³ g ⁻¹) | E ₀ (kJ mol ⁻¹) | L ₀ (nm) | S _{DR} (m ² g ⁻¹) |
|------------|---|--|---------------------|---|
| E1C6 | 0,19 | 29,9 | 0,59 | 498 |
| E1C7 | 0,21 | 29,5 | 0,60 | 558 |
| E1C7A75-16 | 0,32 | 27,7 | 0,66 | 833 |
| E1C7A8-24 | 0,33 | 27,1 | 0,69 | 855 |
| E1C7A8-41 | 0,33 | 26,2 | 0,73 | 866 |
| E1C8 | 0,19 | 29,0 | 0,61 | 507 |
| E1C8A9-20 | 0,14 | 27,6 | 0,67 | 363 |
| E1C8A9-40 | 0,18 | 27,1 | 0,69 | 460 |
| E1C9 | 0,19 | 28,5 | 0,63 | 494 |

Serie de carbones E10

La Figura 3.13 incluye la representación gráfica de las isotermas de adsorción de CO₂ a 0 °C de la serie de muestras preparadas con 10 % de etilenglicol.

La Tabla 3.20 muestra el resumen de los parámetros calculados a partir de las isotermas experimentales.

Comparando las isotermas de la Figura 3.13, se puede comprobar que la muestra E10C8A9-46 presenta una isoterma con una pendiente elevada, que se traduce en el volumen mayor de gas adsorbido.

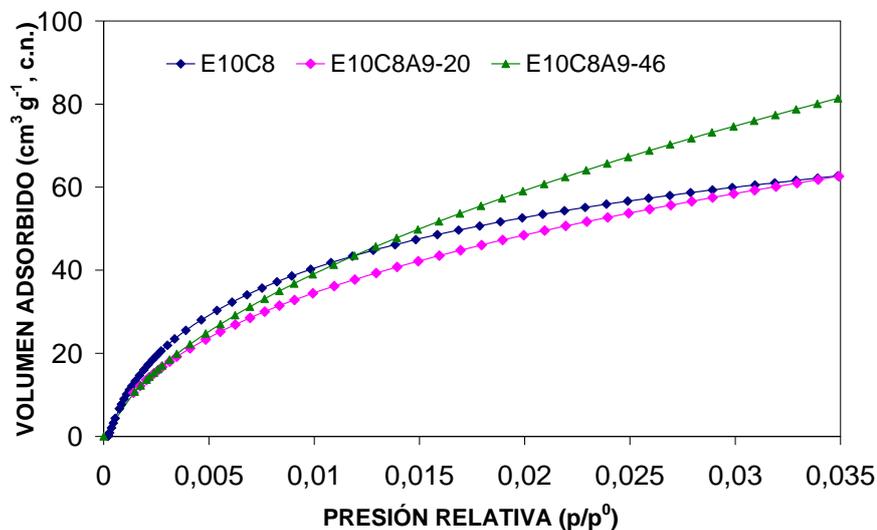


Figura 3.13. Isotermas de adsorción de CO₂ a 0 °C de la serie E10.

Respecto a la muestra activada E10C8A9-20, presenta una curva similar a la activada E10C8A9-46 hasta una presión relativa de 0,005, a partir de la cual la pendiente de ambas es diferente. Esto se debe a que la muestra con mayor grado de activación ha desarrollado más microporosidad con una distribución de tamaño de microporo más ancha.

Tabla 3.20. Parámetros texturales calculados mediante aplicación de la ecuación DR a las isotermas de CO₂ a 0 °C de las muestras de la serie E10

| Muestra | W ₀ (cm ³ g ⁻¹) | E ₀ (kJ mol ⁻¹) | L ₀ (nm) | S _{DR} (m ² g ⁻¹) |
|------------|---|--|---------------------|---|
| E10C8 | 0,20 | 30,2 | 0,58 | 516 |
| E10C8A9-20 | 0,23 | 26,2 | 0,73 | 593 |
| E10C8A9-46 | 0,33 | 23,8 | 0,87 | 872 |

Serie de carbones PE1 y PE10

La Figura 3.14 y la Tabla 3.21, muestran las isotermas de adsorción de CO₂ y los parámetros texturales calculados a partir de la serie de carbones preparados con 1 y 10 %, respectivamente, de polietilenglicol.

La muestra PE1C8A9-36 presenta la isoterma de CO₂ con pendiente mayor y los valores de W_0 y S_{DR} más elevados de la serie.

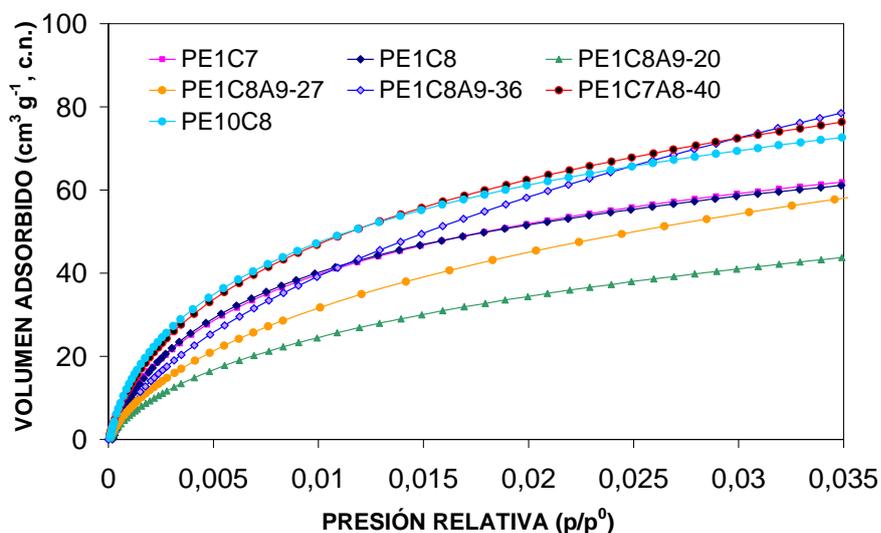


Figura 3.14. Isotermas de adsorción de CO₂ a 0 °C de las series PE1 y PE10.

Entre las isotermas que dibujan los carbonizados, PE1C7 y PE1C8, apenas se observan diferencias. Por ello, con el fin de poder establecer comparaciones entre muestras con etilenglicol al 1 %, activadas a la misma temperatura, se escogió la muestra carbonizada a 800 °C como punto de partida para realizar las activaciones a 900 °C.

La muestra PE1C7A8-40 muestra una adsorción de CO₂ mayor que el carbonizado a 700 °C del que procede, todo lo contrario de lo que ocurre al activar a 900 °C, como se puede observar en las muestras PE1C8A9-20 y PE1C8A9-27, en comparación con PE1C8. La muestra con un grado de activación mayor, PE1C8A9-36, presentó el volumen mayor de microporos.

Con respecto a los carbonizados PE1 y PE10, se observa que PE10C8 muestra un desarrollo textural mayor que los carbonizados preparados con una proporción menor de aditivo, e incluso mayor que la muestra activada, PE1C8A9-20.

Tabla 3.21. Parámetros texturales calculados mediante aplicación de la ecuación DR a las isotermas de CO₂ a 0 °C de las muestras de las series PE1 y PE10

| Muestra | W ₀ (cm ³ g ⁻¹) | E ₀ (kJ mol ⁻¹) | L ₀ (nm) | S _{DR} (m ² g ⁻¹) |
|------------|---|--|---------------------|---|
| PE1C7 | 0,22 | 28,3 | 0,64 | 577 |
| PE1C7A8-40 | 0,26 | 28,3 | 0,64 | 675 |
| PE1C8 | 0,19 | 30,9 | 0,56 | 492 |
| PE1C8A9-20 | 0,15 | 26,7 | 0,71 | 403 |
| PE1C8A9-27 | 0,22 | 25,2 | 0,78 | 584 |
| PE1C8A9-36 | 0,30 | 24,5 | 0,82 | 774 |
| PE10C8 | 0,23 | 30,1 | 0,58 | 604 |

3.2.2.3. Compendio de resultados de las isotermas de adsorción

El análisis de las isotermas de adsorción de N₂ y CO₂ llevado a cabo en este Capítulo permite extraer las siguientes conclusiones:

- De todas las muestras sintetizadas, la resina ácida sin aditivo, carbonizada a 800 °C y activada a 900 °C, hasta un 40 % de burn-off, CLA9-40, seguida de la resina ácida con 1 % de etilenglicol, carbonizada a 700 °C y activada a 800 °C, hasta un 41 % de burn-off, E1C7A8-41, son las que presentan un mayor desarrollo textural ($S_{BET} \sim 1.400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $W_0(N_2) \sim 0,5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ y $W_0(CO_2) \sim 0,3 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$).

Ambas muestras son *a priori*, las que presentan un potencial más elevado para su aplicación en la adsorción de CO₂ a presiones elevadas.

Comparando las resinas ácidas PFCL con y sin aditivo, así como analizando la influencia del tipo y proporción de aditivo, se infieren las conclusiones siguientes:

- En las activaciones a 900 °C se observaron dos comportamientos diferenciados:
 - La serie original sin aditivo, PFCL, y la serie E10, presentan un desarrollo textural superior al del carbonizado de partida.
 - Las series E1 y PE1 mostraron un empobrecimiento de las características texturales con respecto al carbonizado.

Por tanto, la activación con CO₂, a 900 °C, de los carbonizados obtenidos a 800 °C a partir de las resinas E1 y PE1 disminuye el volumen de microporos, calculado a partir de las isotermas de CO₂, debido a que la activación con CO₂ destruye gran parte de la microporosidad incipiente del carbonizado. Una excepción a este comportamiento es la muestra PE1C8A9-36, que aumenta el volumen de microporos respecto al carbonizado de partida.

- La activación con CO₂ a 800 °C de carbonizados obtenidos a 700 °C supuso una mejora de las características texturales de las muestras activadas de las series E1 y PE1.

Se puede concluir, por tanto, que las series de carbones con aditivo al 1 % son muy sensibles frente a la temperatura utilizada para su obtención.

3.2.3. ANÁLISIS TÉRMICO

En este Apartado se exponen los resultados correspondientes a los experimentos de *pirólisis a temperatura programada* (PTP), que consisten en someter las muestras a un proceso de calentamiento controlado en atmósfera inerte. Los experimentos se llevaron a cabo en una termobalanza Setaram TGA92 (descrita en el Capítulo 2); se utilizó un flujo de 50 mL min⁻¹ de Argón, a una velocidad de calentamiento de 15 °C min⁻¹ hasta una temperatura de 1000 °C, manteniendo la muestra a esta temperatura durante 30 minutos.

El objetivo de estos tratamientos ha sido determinar la estabilidad térmica de las resinas originales, y estudiar su comportamiento durante la pirólisis. Este tipo de análisis permite, a su vez, obtener información sobre los compuestos volátiles que se desprenden durante el experimento. El análisis de los gases se ha realizado mediante un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier (IRTF), acoplado a la salida de gases de la termobalanza.

Para el análisis de los resultados de los experimentos PTP, es conveniente recordar la estructura química de las resinas sintetizadas en este trabajo. Las resinas fenólicas poseen una estructura que consiste en una red entrecruzada de componentes aromáticos y alifáticos, enlazados mediante metilenos. La Figura 3.15 muestra un esquema de la estructura de una resina fenol-formaldehído tipo Novolaca.

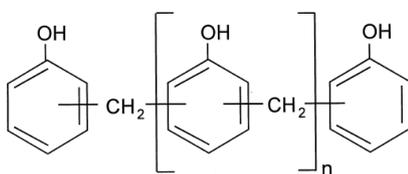


Figura 3.15. Estructura de una resina fenol-formaldehído tipo Novolaca.

En la Figura 3.16 se muestra la estructura general de la resina fenol-formaldehído tipo Resol. En este caso, el monómero que se repite en el polímero une los componentes aromáticos mediante enlaces éter.

Las resinas fenólicas sintetizadas con etilenglicol y polietilenglicol, poseen una estructura química distinta en la que los puentes metileno son sustituidos por entrecruzamientos entre el aditivo y la resina fenólica.

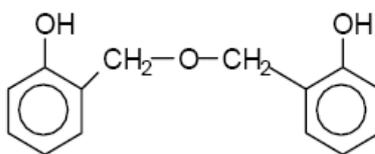


Figura 3.16. Estructura de una resina fenol-formaldehído tipo Resol [GRENIER-LOUSTALOT, 2000].

La Figura 3.17 muestra la estructura de una resina fenol-formaldehído a la que se le ha añadido etilenglicol durante su síntesis [HORIKAWA, 2003].

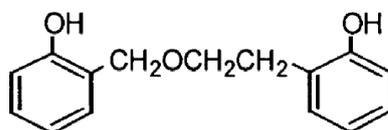


Figura 3.17. Estructura de una resina fenol-formaldehído con etilenglicol.

Si se somete una resina fenol-formaldehído a un experimento de pirólisis a temperatura programada, experimentará una degradación térmica. La Figura 3.18 muestra un esquema general de la degradación térmica de una resina sin aditivo. Los enlaces entre los anillos aromáticos y el metileno (CH_2) se rompen, con lo que la resina se divide dando lugar a compuestos tales como: fenol (a), metilfenol (b), difenol (c), y trifenol (d), así como derivados de estos compuestos.

También podrían tener lugar reacciones de ciclación con la participación de grupos hidroxilo (OH^-) y metilo ($-\text{CH}_3$), formando

compuestos con tres anillos aromáticos tales como fluoreno, dibenzofurano, xantano, antraceno y fenantreno. Sin embargo, estos compuestos no han sido detectados en la degradación térmica de las resinas, de modo que no existe riesgo de liberación de estos productos al ambiente.

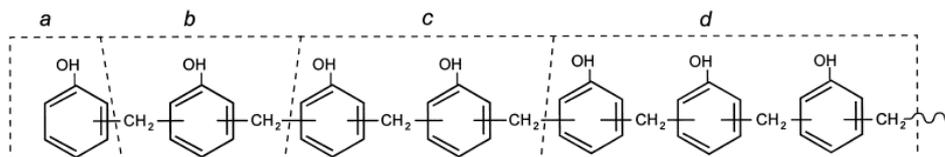


Figura 3.18. Degradación térmica de una resina fenol-formaldehído [HETPER, 1999].

3.2.3.1. Pérdida de masa

Las curvas de pérdida de masa (TG) y de velocidad de pérdida de masa (TGD), obtenidas en la termobalanza durante los experimentos de pirólisis a temperatura programada de las distintas resinas sintetizadas en este trabajo se muestran en la Figura 3.19.

En la Figura 3.19a se representa el tanto por ciento de pérdida de masa frente a la temperatura (curva TG). Si se analizan las curvas TG se puede observar cómo las muestras no presentan el mismo comportamiento frente a la temperatura. La resina PFN es la que muestra una menor pérdida de masa (40 %). Por otra parte, las muestras con aditivo (etilenglicol y polietilenglicol) al 1 % presentan una pérdida de masa similar entre ellas, y algo inferior a la resina original sin aditivo (PFCL). Parece, por tanto, que la adición de un pequeño porcentaje de aditivo resulta en una ligera estabilización térmica de la resina. Sin embargo, al añadir etilenglicol y polietilenglicol al 10 % el efecto es diferente; el porcentaje de pérdida de masa aumenta notablemente respecto al de la resina sin aditivo, indicando que cuanto mayor es la proporción de aditivo añadido durante la síntesis, menor es la estabilidad térmica de la resina resultante.

Asimismo, la muestra PE10 es la que presenta una pérdida de masa mayor (más del 60 %). De estos resultados se deduce que el efecto de la temperatura depende del porcentaje de aditivo utilizado y es mayor para las muestras con polietilenglicol, ya que aumenta el porcentaje de volátiles. Por otro lado, se observa que la forma de la curva TG de la muestra E10 es diferente al resto de muestras de la serie PFCL, presentando pérdida de masa a temperaturas inferiores a 200 °C.

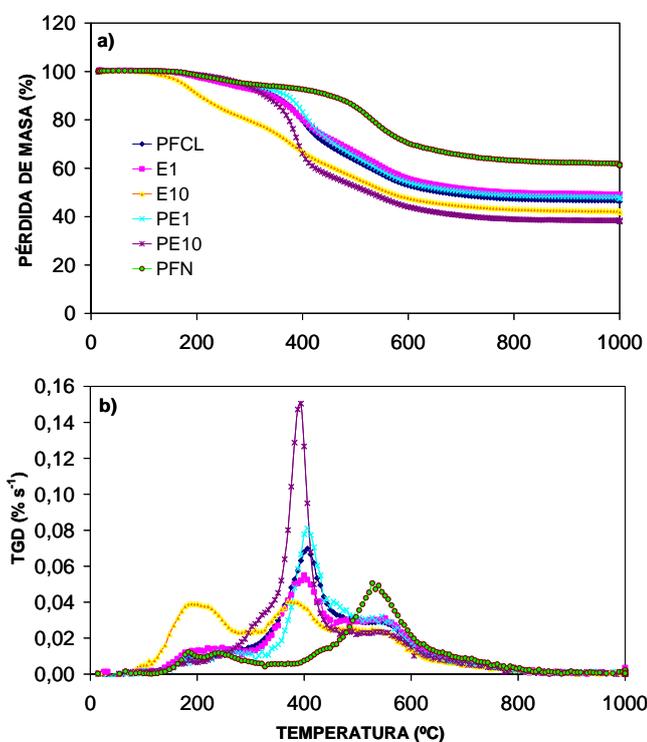


Figura 3.19. Pirólisis a temperatura programada de las resinas originales de las distintas series: a) curvas TG, b) curvas TGD.

El análisis de las curvas TGD (Figura 3.19b) permite establecer las temperaturas características de desvolatilización de las distintas resinas. Las resinas presentan un intervalo de temperaturas de descomposición comprendido entre 100 y 700 °C. Dentro de este intervalo, y de acuerdo con

los máximos de las curvas TGD, se pueden distinguir tres subintervalos principales de pérdida de masa bien diferenciados en todas las muestras, salvo en la resina PFN en la que los dos primeros picos de velocidad de pérdida de masa no son tan marcados como el tercero.

Si se comparan las curvas TGD de las distintas resinas estudiadas, se observa que la muestra PE10 presenta el valor máximo de velocidad de pérdida de masa, que se alcanza en torno a 400 °C. La forma de las curvas TGD es similar para todas las resinas, las cuales experimentan las velocidades de pérdida de masa mayores, en el intervalo de temperatura entre 300 y 470 °C, con la excepción de la resina PFN donde la contribución más significativa se observa en el intervalo 400-700 °C. En el caso de la muestra E10 se observa que la pérdida de masa es igualmente significativa en los tres intervalos de temperatura.

La Figura 3.20 muestra las curvas TG y TGD obtenidas durante los experimentos de pirólisis a temperatura programada de los aditivos utilizados en este trabajo: etilenglicol (en estado líquido), y polietilenglicol (escamas de PEG20K). Estos experimentos se realizaron con el objetivo de estudiar el comportamiento de estos aditivos frente a la degradación térmica, y así poder explicar el comportamiento de las resinas sintetizadas en presencia de estos aditivos.

El etilenglicol, $C_2H_6O_2$, es un líquido viscoso incoloro, comúnmente utilizado en disolución acuosa como anticongelante. El polietilenglicol es un polímero compuesto por una cadena alifática lineal unidad $(CH_2CH_2O)_n$, que se repite a lo largo de toda su estructura, y se utiliza como espesante en la industria cosmética y farmacéutica.

Tanto para el etilenglicol como para el polietilenglicol, la pérdida de casi la totalidad de la masa se produce en una única etapa. En el caso del etilenglicol, tiene lugar en el intervalo 120-250 °C, aproximadamente,

cuando se alcanza su temperatura de ebullición ($T_{eb} = 196-198\text{ }^{\circ}\text{C}$). El polietilenglicol, debido a su estructura, es más estable frente a la temperatura que el etilenglicol, y presenta su pérdida de masa en el intervalo $370-440\text{ }^{\circ}\text{C}$.

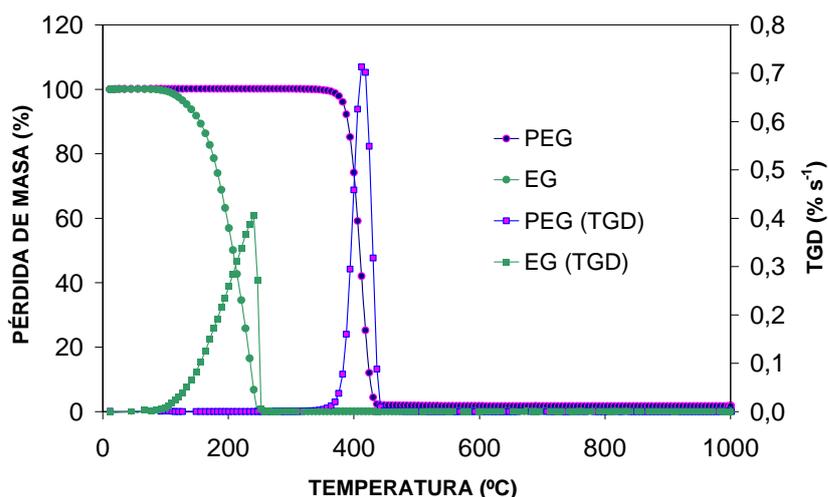


Figura 3.20. Curvas TG y TGD obtenidas durante los experimentos PTP de etilenglicol y polietilenglicol.

De acuerdo con estos resultados se pueden establecer tres etapas de descomposición térmica en las resinas estudiadas [LEARMONTH, 1969; LI, 2006]:

- Durante la primera etapa, desde 100 hasta $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ aproximadamente, la pérdida de masa se corresponde con la deshidratación o pérdida de humedad de las muestras, y con la pérdida de volátiles asociados a sustancias de masa molecular baja, gases ocluidos en la superficie de la muestra y, en general, especies adsorbidas en la superficie del material. La degradación térmica en esta etapa está controlada por la proporción de grupos metilol (CH_2OH) sin reaccionar, presentes en la resina. En el caso de la resina E10 la pérdida de masa durante esta etapa es

bastante significativa y se debería, principalmente, a la descomposición de etilenglicol sin reaccionar.

- La segunda etapa tiene lugar entre 300 y 470 °C, aproximadamente, y constituye la etapa principal de la pirólisis de la resina. Tanto la pérdida de masa como la velocidad de pérdida de masa son mayores que en las demás etapas. La vibración de las moléculas aumenta con la temperatura, lo cual provoca la ruptura de enlaces de la estructura de red entrecruzada de la resina. Lo que ocurra durante el transcurso de esta etapa va a depender, en gran medida, de la formación de radicales libres procedentes de esta vibración térmica, debido a que estos radicales libres pueden tener dos comportamientos muy distintos [LEARMONTH, 1969]:
 - pueden sustraer hidrógeno del polímero, formando enlaces saturados, y entrar a formar parte de la fracción volátil.
 - o bien pueden reaccionar con otro tipo de elementos presentes en el polímero, integrándose en los anillos aromáticos, y pasar a formar parte del carbonizado o *char*.

En esta fase se van a formar, principalmente, fenol y derivados metilados y evolucionarán especies gaseosas ligeras como H₂O_v, CH₄, CO₂ y CO. Cabe destacar que en este intervalo de temperaturas, la muestra PE10 presenta una pérdida de masa muy acusada debida, principalmente, a la descomposición de polietilenglicol sin reaccionar.

- Durante la tercera etapa de la pirólisis, desde 470 °C hasta 700 °C, aproximadamente, la velocidad de pérdida de masa se reduce notablemente respecto a las etapas precedentes. Evolucionan los mismos compuestos gaseosos de la etapa anterior, aunque se

emiten en menor cantidad. Además, en esta etapa tiene lugar la ruptura de los enlaces C-H presentes en el fenol, con la consecuente formación de hidrógeno [WANG, 2001].

El estudio experimental llevado a cabo a través de los experimentos PTP ha puesto de manifiesto que la degradación térmica de las resinas fenólicas está influenciada por el tipo de resina: las resinas ácidas PFCL descomponen a temperaturas inferiores a las resinas básicas PFN. Por otro lado, la presencia de aditivo en proporciones significativas (10 %) influye notablemente en la estabilidad térmica de la resina, probablemente debido a que parte de dicho aditivo no se ha integrado en la estructura.

3.2.3.2. *Análisis de gases*

Hasta ahora se han analizado los resultados de variación de masa registrados por la termobalanza pero, como ya se indicó anteriormente, estos experimentos de pirólisis se llevaron a cabo en un sistema experimental integrado por una termobalanza con un analizador de gases conectado, IRTF (ver Capítulo 2). El análisis de gases aporta información relativa a la naturaleza de los compuestos gaseosos, que evolucionan durante los experimentos de pirólisis a temperatura programada, ya que el acoplamiento TG-IRTF permite relacionar, en tiempo real, las pérdidas de masa con las especies gaseosas generadas.

Como se ha indicado, la degradación térmica de resinas fenol-formaldehído genera mayoritariamente fenol y derivados metilados y pequeñas cantidades de CH₄, H₂O, CO y CO₂. La mayoría de los compuestos detectados durante los experimentos PTP de las resinas estudiadas, evolucionaron en el intervalo térmico comprendido entre 300 °C y 600 °C, que se corresponde con la velocidad máxima de pérdida de masa.

A continuación se presentan los resultados del análisis de gases realizado por el espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier

(IRTF), durante los experimentos PTP de todas las resinas originales. La Figura 3.21 muestra la evolución de CO_2 y CO detectada por el IRTF durante los experimentos de pirólisis de las resinas. A efectos comparativos la intensidad de cada compuesto ha sido normalizada respecto a la masa de muestra.

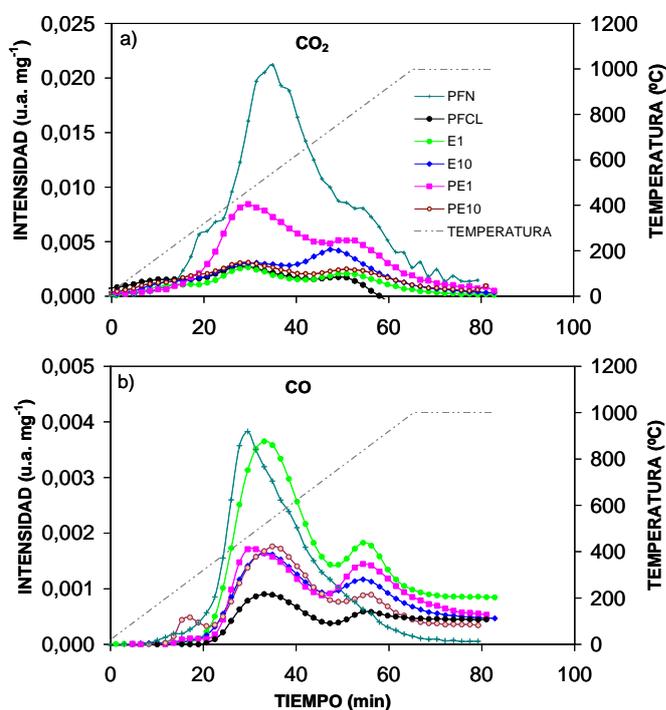


Figura 3.21. Intensidades de: a) CO_2 , y b) CO , detectadas por el IRTF durante los experimentos PTP de las resinas.

Las emisiones de CO_2 por descomposición térmica de las resinas son poco significativas. El CO_2 se libera, fundamentalmente, a partir de $460\text{ }^\circ\text{C}$. Existen, sin embargo, diferencias entre las resinas ácidas, PFCL, y básicas, PFN, presentando esta última una emisión de CO_2 notablemente superior.

Se observan similitudes en los perfiles de CO_2 (Figura 3.21a) detectados para las muestras de la serie PFCL con y sin aditivo. En líneas

generales, estas resinas presentan dos picos de intensidad de CO_2 bien definidos, el primero y máximo aparece alrededor de los 30 min (a unos 455°C) y el segundo a los 50 min (770°C aproximadamente) de inicio del experimento. La resina PFN presenta un perfil de CO_2 diferente al resto, con un pico de máxima intensidad un poco más retardado, en torno a los 35 min de experimento (540°C) y dos hombros, a tiempos inferior y superior al del máximo, menos intensos.

Los radicales OH procedentes de la ruptura térmica de los enlaces fenólicos del polímero, reaccionan con los radicales metileno de dicho polímero para formar ácido carboxílico que posteriormente sufre una descarboxilación, favorecida por la adopción de la disposición espacial más estable de la molécula (Figura 3.22) [KIM, 2004].

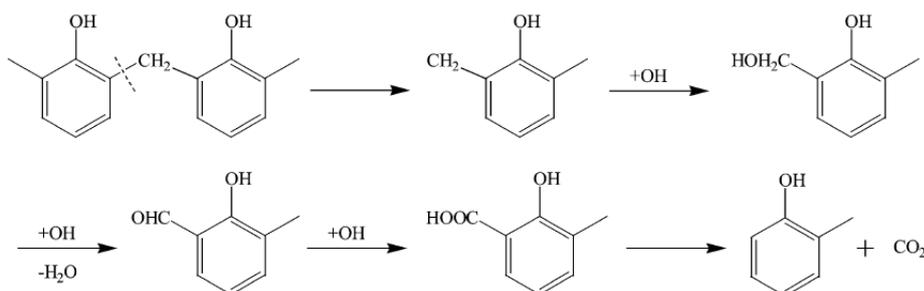


Figura 3.22. Mecanismo de liberación de CO_2 durante la degradación térmica de la resina fenol-formaldehído.

En materiales carbonosos, las emisiones de CO_2 se asocian a la descomposición de grupos de tipo carboxilo ($-\text{COOH}$) a temperaturas moderadas, inferiores a 400°C . A temperaturas más elevadas, hasta 700°C , se asocian a la descomposición de anhídridos y lactonas [FIGUEIREDO, 1999; HAYDAR, 2000] y a partir de 900°C , a carbonatos ($-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$).

Respecto al CO (Figura 3.21b), los perfiles detectados por el infrarrojo muestran que, además del correspondiente a la resina PFN, el perfil que presenta más diferencias es el de PE10. PFN presenta, a diferencia

de las demás muestras, un pico de CO, cuyo máximo es detectado a los 30 min (470 °C), y cuya intensidad es similar a la de E1. Por otro lado, la muestra PE10, muestra un pequeño pico de CO a los 17 min del comienzo del experimento (260 °C aproximadamente), y la intensidad máxima se detecta a 545 °C. Las demás resinas presentan un perfil de CO similar entre ellas, con un pico de intensidad máxima alrededor de los 35 min (460-580 °C), seguido de otro pico, secundario, a los 55 min aproximadamente (840-860 °C) de comienzo del experimento. La intensidad menor de CO de la serie PFCL corresponde a la resina sin aditivo y la máxima a la resina con el 1 % de etilenglicol, E1.

El CO desprendido en torno a 400-600 °C se asigna a la descomposición de anhídridos, que también emiten CO₂, a fenoles, y a la ruptura de enlaces tipo éter (C-O-C) [TRICK, 1995]. Por encima de 800 °C, la emisión de CO se asocia a grupos de tipo quinona y carbonilo [BANSAL, 2005; HAYDAR, 2000]. Esto justificaría la presencia del segundo pico detectado para el CO en la mayoría de las muestras, comprendido entre 800 y 900 °C.

En estos experimentos de análisis térmico no sólo se detectaron emisiones de CO y CO₂, sino que también fueron detectados otros compuestos, como NH₃ y CH₄. La Figura 3.23 muestra las señales de NH₃ y CH₄, detectadas durante los experimentos de pirólisis a temperatura programada de las resinas.

La única muestra que presentó emisión de NH₃ fue la resina básica PFN (Figura 3.23a), debido a que esta resina fue sintetizada en presencia de hidróxido de amonio (NH₄OH) como catalizador básico. La liberación de NH₃ se produce en la primera etapa del experimento, detectándose la intensidad máxima a aproximadamente 150 °C. Esta temperatura es baja, debido a que el NH₃ es bastante lábil.

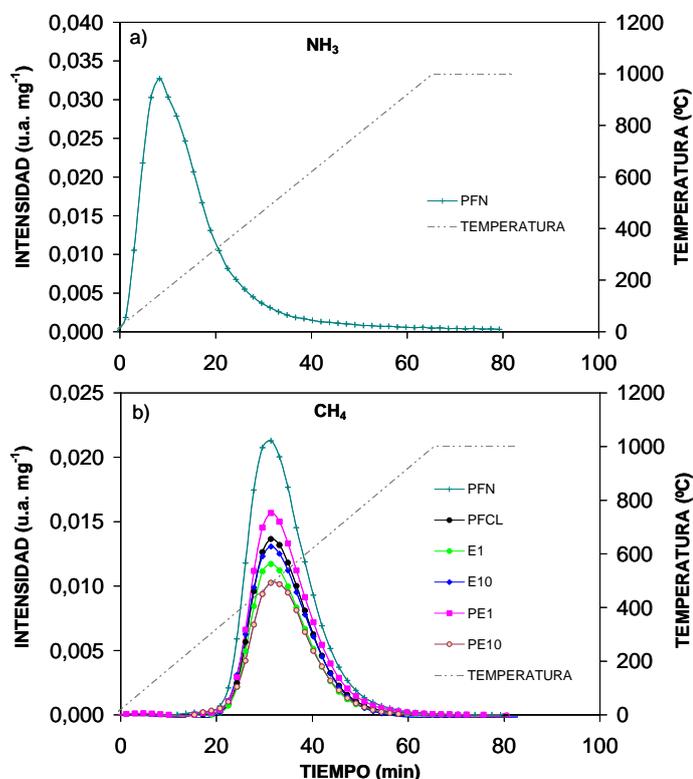


Figura 3.23. Intensidades de: a) NH_3 y b) CH_4 , detectadas por el IRTF durante los experimentos PTP de las resinas.

La resina PFN no fue purificada tras su síntesis, para la eliminación de los restos de nitrógeno procedentes del catalizador, debido a que los grupos nitrogenados le confieren carácter básico, y con ello mejoran su afinidad hacia al CO_2 .

Respecto al CH_4 , la Figura 3.23b muestra la evolución de este compuesto durante el calentamiento de las muestras en atmósfera inerte. Los perfiles de CH_4 presentan una distribución gaussiana, con un tiempo y una temperatura característica, común a todas las muestras (31 min, 500 °C aproximadamente). La formación de CH_4 durante la pirólisis de las resinas probablemente proceda de los grupos metilo generados tras la ruptura de

enlaces alifáticos C-C, y la incorporación de hidrógeno procedente de la rotura de los enlaces C-H presentes en el fenol, fruto del entrecruzamiento y/o la condensación de anillos aromáticos [PEVIDA, 2004].

La Figura 3.24 ilustra un posible mecanismo de formación de CH_4 durante la pirólisis de resinas fenólicas:

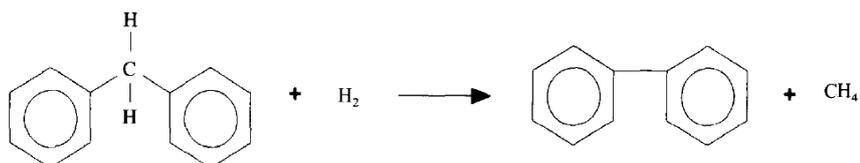


Figura 3.24. Mecanismo de formación de CH_4 durante la degradación térmica de la resina fenol-formaldehído [TRICK, 1995].

La escisión de los anillos bencénicos terminales de las resinas da lugar, dependiendo de la posición en la que se produzca dicha ruptura, a cresol o a fenol. La Figura 3.25 muestra las dos vías de ruptura de enlaces en la resina que pueden dar lugar a estos compuestos.

Debido a que sus espectros presentan bandas de absorción IR prácticamente idénticas, fue imposible abordar el análisis de la intensidad de las señales de fenol y de orto-cresol de forma independiente. La Figura 3.26 muestra los perfiles conjuntos de emisión de fenol y o-cresol, detectados durante los experimentos PTP por el IRTF.

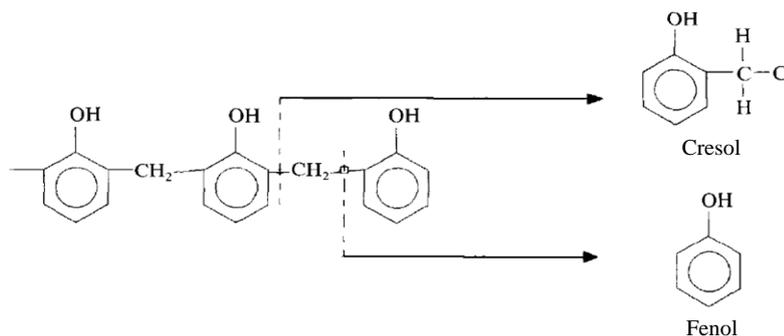


Figura 3.25. Mecanismo de formación de fenol y/o cresol durante la degradación térmica de la resina fenol-formaldehído [Trick, 1995].

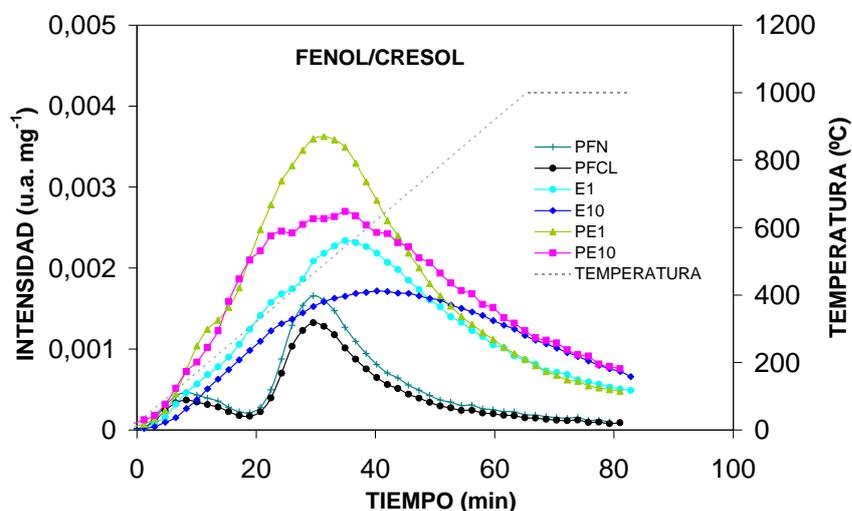


Figura 3.26. Intensidades de fenol y cresol detectadas por el IRTF durante los experimentos PTP de las resinas.

De acuerdo con la Figura 3.26, el intervalo de máxima intensidad de emisión para estos compuestos, se detecta desde prácticamente el comienzo del experimento (primera etapa de liberación). Fenol y orto-cresol presentan temperaturas de ebullición de 181 y 191,5 °C, respectivamente, muy próximas a los 200 °C a los que se encuentra el capilar de toma de muestra del IRTF. Por ello, resulta probable que la existencia de puntos fríos en la interfase del sistema TG-IRTF, haya favorecido la condensación de estos compuestos, de ahí el amplio intervalo de temperaturas en los que se detecta su emisión.

Por otro lado, comparando las intensidades detectadas en función de cada aditivo, se puede observar cómo las muestras con un 1 % de aditivo, tanto de polietilenglicol como de etilenglicol, presentan una intensidad de emisión mayor que las muestras con el 10 % de aditivo.

El porcentaje menor de aditivo, implica un contenido menor en cadenas lineales de la estructura general de la mezcla. La emisión de fenol/cresol proviene de la ruptura de los enlaces C-H en los anillos

bencénicos (y no en las cadenas lineales) y, por tanto, parece lógico pensar que la intensidad de fenol/cresol corregida con la masa de cada resina debería ser menor para aquellas resinas que contienen una mayor proporción en masa de aditivo.

Por otra parte, al comparar las series E y PE se observa que las intensidades mayores las presentan las resinas PE, siendo la máxima intensidad la mostrada por PE1.

En la literatura [POLJANSEK, 2005] se describe la emisión de otros compuestos procedentes de la descomposición de resinas fenólicas sintetizadas con aditivo tales como etilenglicol, metanol, orto-cresol y fenol. Metanol y etilenglicol presentan bandas de absorción IR bastante similares, lo que imposibilita una detección adecuada mediante IRTF.

4. EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE CAPTURA DE CO₂ EN EQUILIBRIO

4.1. CAPTURA DE CO₂ A PRESIÓN ATMOSFÉRICA

Tras los tratamientos de carbonización y activación a los que se sometió cada muestra, se evaluó su capacidad de captura de CO₂. Inicialmente, se llevaron a cabo experimentos de captura de CO₂ a temperatura ambiente y presión atmosférica, en la termobalanza Setaram TGA 92 cuyo programa se detalla a continuación:

Programa de captura de CO₂ isotérmico

- *1ª etapa (secado)*: calentamiento desde temperatura ambiente hasta 100 °C, temperatura a la que se mantiene la muestra durante aproximadamente 30 min, bajo una atmósfera inerte de Argón (flujo de 50 mL min⁻¹). Durante esta etapa se eliminan la humedad y otras especies que pudieran estar fisisorbidas en la muestra.
- *2ª etapa (captura isotérmica)*: enfriamiento desde 100 °C hasta 25 °C. Una vez la temperatura se estabiliza, se cambia el flujo de Argón por 50 mL min⁻¹ de CO₂ y se mantiene el tiempo necesario hasta obtener una masa constante. En esta etapa, la muestra experimenta un incremento de masa como consecuencia de la adsorción de CO₂, de modo que la diferencia entre la masa inicial de la muestra seca y la masa final, será el parámetro de medida de la capacidad de captura, fruto de la adsorción de CO₂ en la superficie del sólido.
- *3ª etapa (regeneración)*: calentamiento hasta alcanzar la temperatura de 100 °C en atmósfera inerte de Argón, para regenerar la muestra. Durante esta etapa, el CO₂ adsorbido en la etapa previa se desorbe al aumentar la temperatura.

En la Figura 4.1 se muestra un esquema del experimento de captura de CO₂ isotérmico utilizado. La capacidad de captura de CO₂ se determina mediante la siguiente expresión:

$$CO_2 \text{ adsorbido (\% en masa)} = \frac{M_f - M_i}{M_i} \times 100$$

donde M_i representa la masa inicial de muestra seca a 25 °C, y M_f la masa final de muestra tras la etapa de adsorción de CO₂ a 25 °C.

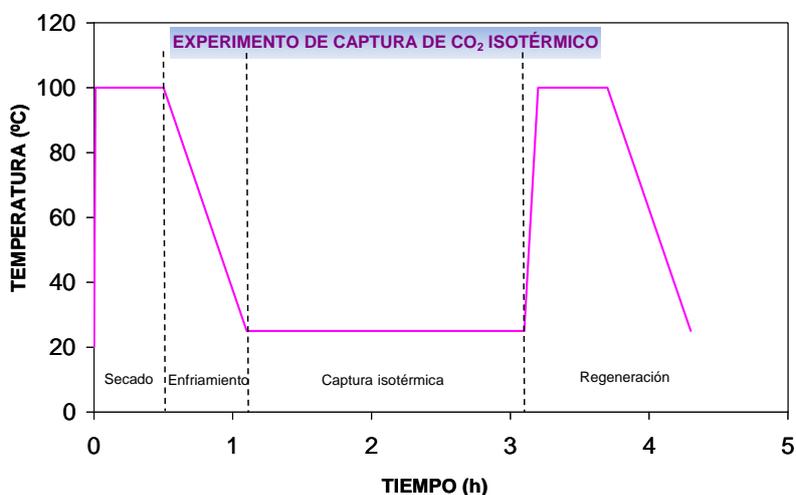


Figura 4.1. Experimento de captura de CO₂ isotérmico.

De los resultados obtenidos en estos experimentos se obtiene información preliminar sobre la capacidad de captura de CO₂ de las muestras. Analizando estos datos conjuntamente con las características texturales de los materiales, se podrán identificar aquellas muestras susceptibles de presentar buenos resultados bajo condiciones de presión elevada que, en definitiva, son las condiciones en las que se pretende aplicar estos materiales.

Los resultados de los experimentos de captura isotérmica de CO₂, obtenidos para las distintas series de carbones preparadas en este trabajo, se muestran en la Figura 4.2.

La serie que presenta una capacidad de captura de CO₂ mayor, con una diferencia bastante notable respecto al resto, es la serie E1 de carbones preparados a partir de resina fenol-formaldehído sintetizada con un 1 % de etilenglicol. En concreto, las muestras activadas con CO₂ de esta serie presentan las capacidades máximas: 10,7 % en masa para la muestra activada a 750 °C hasta el 16 % de burn off, E1C7A75-16, y 10,8 % para la muestra activada a 800 °C hasta el 42 % de burn-off, E1C7A8-41. Estos valores son del orden de los obtenidos con carbones activados comerciales [PEVIDA , 2008].

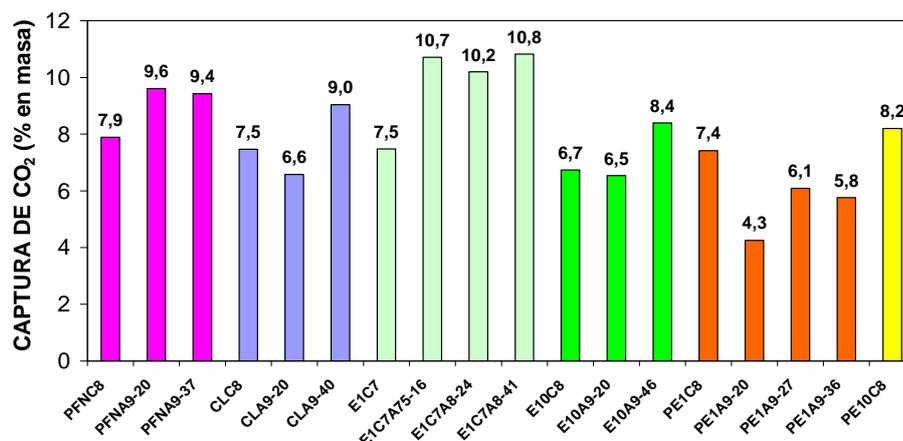


Figura 4.2. Capacidad de captura de CO₂ en porcentaje en masa, a 25 °C y 1 bar, de las resinas fenol-formaldehído, agrupadas por series.

La serie procedente de la única resina básica que fue sintetizada en este trabajo, PFN, también muestra unos valores de captura considerables, con un máximo de 9,6 % en masa para la muestra activada a 900 °C hasta un 20 % de burn-off, PFNA9-20. Asimismo, la muestra activada hasta el 40 %

de burn-off de la serie ácida sin aditivo, CLA9-40, presentó una capacidad de captura de CO₂ del 9 % en masa.

La serie PE1 muestra un comportamiento que difiere de la tendencia mostrada por el resto de las series, es decir, al someter al carbón PE1C8 al proceso de activación, incluso alcanzando valores de burn-off próximos a 40 %, se obtienen valores de captura de CO₂ inferiores en las muestras activadas que en el carbonizado de partida. Este comportamiento tiene lugar para las muestras activadas hasta el 20 % de burn-off de las series PFCL y E10, pero cuando el grado de burn-off es próximo a 40 %, las muestras resultantes presentan valores de captura superiores al carbonizado en ambas series.

En la serie PE1 el carbonizado a 800 °C, PE1C8, es completamente microporoso ya que su volumen total de poros coincide con el volumen de microporos (cf. Tabla 3.16). Las muestras activadas de la serie, presentan un volumen total de poros, V_p , más elevado que los carbonizados, pero V_p también tiene una contribución importante de mesoporosidad, por lo que el tamaño medio de poro es mayor. Por otro lado, el volumen de microporos determinado mediante la isoterma de CO₂, W_{0,CO_2} , varía desde 0,19 cm³ g⁻¹ para PE1C8, hasta 0,30 cm³ g⁻¹ para PE1C8A9-36. Sin embargo, el tamaño medio de microporo estrecho determinado a partir de las isotermas de CO₂ a 0 °C (cf. Tabla 3.21), es menor en PE1C8 ($L_{0,CO_2} = 0,56$ nm) que en las muestras activadas ($L_{0,CO_2} = 0,82$ nm en PE1C8A9-36). Este hecho, como se verá posteriormente, justifica la adsorción mayor de CO₂ en PE1C8 a presión atmosférica, que tiene lugar fundamentalmente en los microporos más estrechos.

Por otra parte, el carbonizado que presentó un valor mayor de captura fue PE10C8, con un 8,2 % en masa. Este carbonizado, además de superar la capacidad de captura de CO₂ del resto de los carbonizados de las

demás series, superó también los valores alcanzados por muchas de las muestras activadas. PE10C8 no sólo presenta un volumen total de poros elevado, $V_p = 0,25 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (cf. Tabla 3.16), que es un orden de magnitud superior al resto de los carbonizados, sino que también es elevado su volumen de microporos determinado en CO₂, $W_{0,CO_2} = 0,23 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, y presenta un valor pequeño del tamaño medio de microporo, $L_{0,CO_2} = 0,59 \text{ nm}$ (cf. Tabla 3.21). Todos estos factores contribuyen a los valores de captura de CO₂ de esta muestra.

Programa de captura de CO₂ no isotérmico

Siguiendo un protocolo similar a los experimentos de captura de CO₂ isotérmica, se llevaron a cabo experimentos de adsorción de CO₂ a temperatura programada y presión atmosférica. En este caso, la adsorción de CO₂ consta de una primera etapa isotérmica a 25 °C seguida de una segunda etapa de calentamiento lento, $0,5 \text{ °C min}^{-1}$, hasta una temperatura de 100 °C. Esta velocidad de calentamiento lenta pretende proporcionar condiciones próximas al equilibrio de adsorción de CO₂ a cada temperatura. Una vez alcanzada la temperatura de 100 °C, se mantiene la muestra a esa temperatura durante una hora, transcurrida la cual se cambia el flujo de CO₂ a Argón para regenerar el adsorbente.

El objetivo de estos experimentos es analizar la influencia de la temperatura, sobre la capacidad de adsorción de CO₂ de los adsorbentes preparados a partir de resinas fenol-formaldehído. La Figura 4.3 muestra un esquema del programa de captura de CO₂ no isotérmico.

En la Figura 4.4 se muestran los resultados de los experimentos de captura de CO₂ a temperatura programada, de las muestras que mejores capacidades de captura mostraron a presión atmosférica. Observando la figura se puede analizar el comportamiento de las muestras sometidas al

programa de adsorción de CO₂ a temperatura programada, y establecer las diferencias entre ellas.

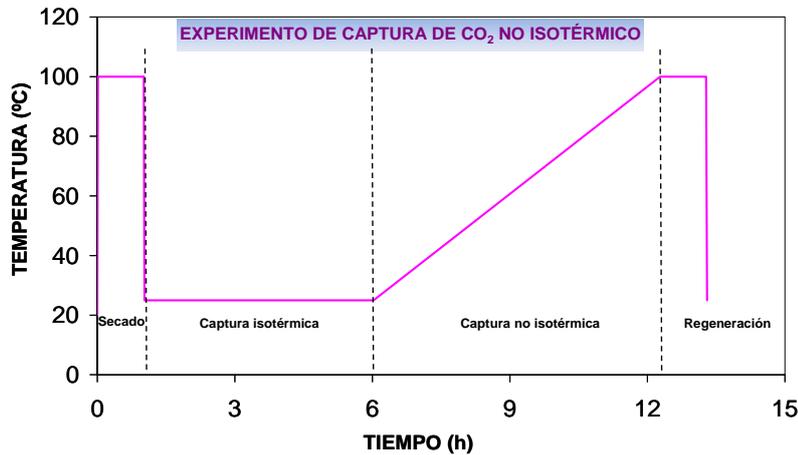


Figura 4.3. Experimento de captura de CO₂ no isotérmico.

Se han representado los datos de adsorción de CO₂ para cada muestra tomados a 25 °C, y la evolución de la masa de CO₂ adsorbida a medida que se aumenta lentamente la temperatura. En la Figura 4.4 se puede observar la tendencia a la desorción de CO₂ a medida que aumenta la temperatura. Este comportamiento es característico de la adsorción física de gases, pues la adsorción es un proceso exotérmico y un aumento de la temperatura se traduce en una disminución de la adsorción. De este modo, muestras con una capacidad de captura de CO₂ a 25 °C cercana al 11 % en masa, reducen su capacidad por debajo del 2 % a 100 °C.

La muestra que captura un porcentaje mayor en masa de CO₂ a 25 °C es E1C7A75-16. Todas las muestras representadas muestran una pendiente pronunciada de descenso en el porcentaje de masa de CO₂ adsorbida, a medida que la temperatura aumenta. Sin embargo, existe una ligera diferencia en el perfil de E10C8, con respecto al resto de las muestras. En

E10C8 la disminución de la capacidad de captura es menor que en el resto, y a 100 °C presenta la captura de CO₂ más elevada.

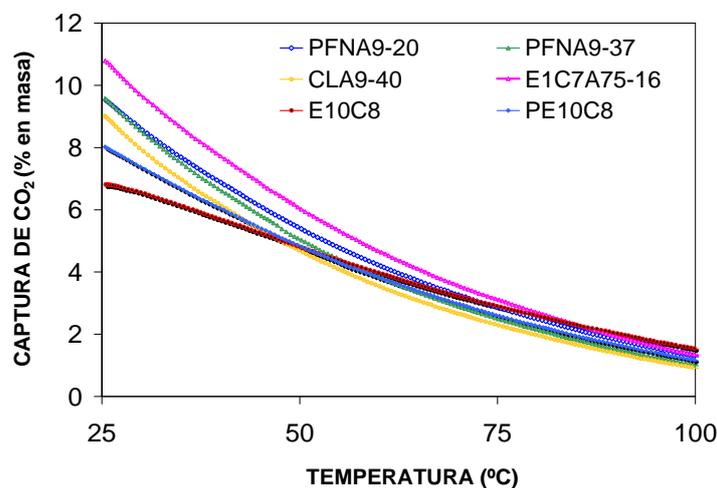


Figura 4.4. Variación con la temperatura de la capacidad de captura de CO₂ a presión atmosférica, de los carbones preparados a partir de resinas fenol-formaldehído.

A partir de las resinas ácidas PFCL, con y sin aditivo, se obtuvieron carbones bajo distintas condiciones tanto de carbonización (temperaturas y tiempos) como de activación física con CO₂. A lo largo de los siguientes apartados se tratará de analizar la influencia de estos parámetros en la capacidad de captura de CO₂ de los materiales.

4.1.1. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y EL TIEMPO DE CARBONIZACIÓN

En este Apartado se estudia la influencia de la temperatura y el tiempo de carbonización, sobre la capacidad de captura de CO₂ de los materiales carbonizados resultantes. Este estudio se realizó con anterioridad a la preparación final de los materiales, con objeto de elegir las condiciones óptimas de carbonización con vistas al aumento de la captura de CO₂.

En la Tabla 4.1 se muestran las condiciones experimentales ensayadas.

Tabla 4.1. Condiciones experimentales de la etapa de carbonización

| Muestra | Temperatura (°C) | Tiempo (h) |
|---------|------------------|-------------|
| PFCL | 600 | 1 |
| | 800 | 1 |
| E1 | 600 | 1 |
| | 700 | 0,5 / 1 / 3 |
| | 800 | 1 |
| | 900 | 1 |
| PE1 | 700 | 0,5 / 1 |
| | 800 | 0,5 / 1 |
| | 900 | 0,5 / 1 |
| PE10 | 700 | 0,5 / 1 |
| | 800 | 0,5 / 1 |
| | 900 | 0,5 / 1 |

Los resultados preliminares indicaron que las muestras carbonizadas durante 1 hora, capturaron un porcentaje de CO₂ mayor que las carbonizadas durante 0,5 horas. Por otro lado, los carbonizados preparados durante 1 y 3 horas de carbonización, no presentaron diferencias significativas con respecto a la captura. Por tanto, se escogió un tiempo de 1 hora como el idóneo para la preparación de todos los carbonizados.

La Figura 4.5 muestra los perfiles de captura de CO₂ a 25 °C frente al tiempo, para los carbonizados durante 1 hora de la serie PFCL, con y sin aditivo, preparados a distintas temperaturas.

La serie PE1 se sometió a tres temperaturas de carbonización, 700, 800 y 900 °C. Las muestras que destacan sobre el resto, por su velocidad de aumento de masa con el tiempo mayor, además de por el valor de capacidad de captura presentado, son los carbonizados PE1C8 y PE1C9, que a los

8 min aproximadamente alcanzan el valor máximo de captura. El carbonizado PE1C7 presentó una adsorción más lenta o gradual que los anteriores, y el valor de captura de CO₂ menor. Por tanto, en esta serie se pone de manifiesto que una temperatura de carbonización superior a 700 °C favorece la captura y la cinética de adsorción de CO₂. Si se relaciona este comportamiento con las propiedades texturales de los carbonizados, dicho comportamiento podría estar relacionado con el mayor volumen total de microporos, W_{0,N_2} , desarrollado en PE1C8 con respecto a PE1C7 (cf. Tabla 3.16).

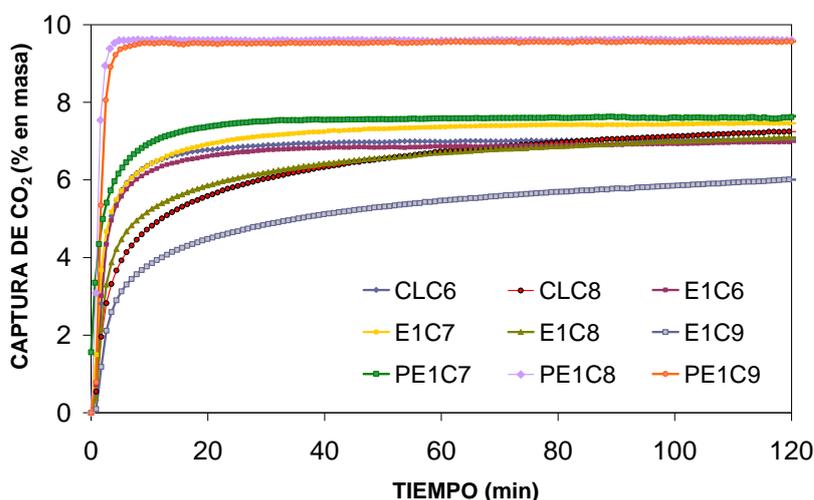


Figura 4.5. Perfiles de captura de CO₂ (% en masa) a 25 °C frente al tiempo para carbonizados preparados a distintas temperaturas durante 1 hora.

La Figura 4.6 muestra los valores de captura mostrados por los carbonizados de la serie PE1 a las tres temperaturas estudiadas, y cada uno de ellos sometido a tiempos de carbonización de 30 min y 1 h. Se observa que la diferencia de capacidad de captura de CO₂ entre los carbonizados a 800 y 900 °C durante 1 h es inexistente; por lo tanto, se escogió la temperatura más baja, 800 °C, como temperatura de carbonización para la serie PE1.

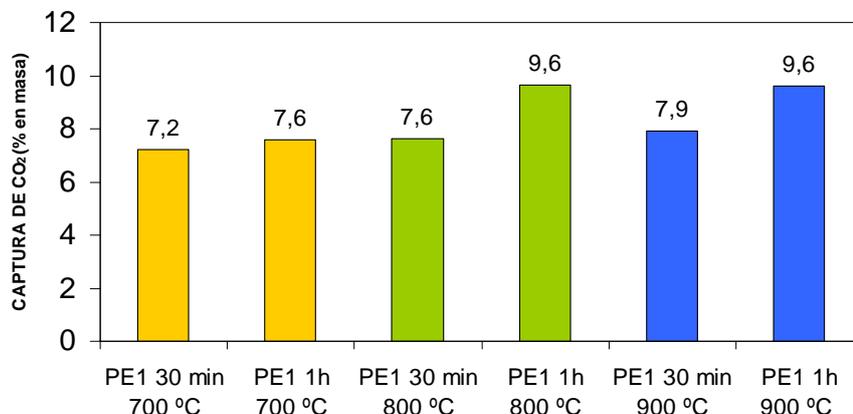


Figura 4.6. Captura de CO₂ (% en masa) a 25 °C para los carbonizados de la serie PE1, preparados a distintas temperaturas y tiempos de carbonización.

Si se analizan los resultados obtenidos para la serie E1 (Figura 4.5), se observa que la velocidad de adsorción de CO₂ es mayor para las muestras carbonizadas a temperaturas menores: E1C6, E1C7 y E1C8. La temperatura de 900 °C para la carbonización de esta serie disminuye significativamente la velocidad de captura de CO₂.

Para los carbonizados de la serie E1 la capacidad máxima de captura de CO₂ corresponde al carbonizado obtenido a 700 °C, E1C7. Temperaturas superiores e inferiores se traducen en una disminución notable de la capacidad de adsorción de CO₂ en esta serie. Por tanto, se consideró 700 °C como la temperatura óptima de carbonización de la serie E1.

En el caso de la serie PFCL sin aditivo se ensayaron dos temperaturas de carbonización, 600 y 800 °C. Como se puede observar en la Figura 4.5, ambos carbonizados presentan una capacidad de captura de CO₂ a 25 °C similar, aunque el carbonizado CLC8 muestra unos valores de captura ligeramente superiores a CLC6. Aunque en esta serie la temperatura de carbonización no parece tener una influencia demasiado significativa

sobre la capacidad de captura, se consideró que 800 °C sería la temperatura idónea para la carbonización de esta resina.

Por tanto, para cada serie se ha escogido una temperatura de carbonización diferente, ya que el efecto de la temperatura no fue el mismo para todas las series. Así, se han seleccionado unas temperaturas de carbonización de 700 °C para la serie E1, y de 800 °C para el resto de series.

4.1.2. INFLUENCIA DE LA ACTIVACIÓN CON CO₂

La Figura 4.7 muestra los perfiles de captura de CO₂ a 25 °C frente al tiempo para las muestras activadas con CO₂, obtenidas a partir de carbonizados de la serie PFCL, con y sin aditivo, a distintas temperaturas. En la Tabla 4.2 se resumen las capacidades de captura máximas a 25 °C de dichas muestras. En todos los casos las muestras fueron activadas a temperaturas superiores a las de carbonización, hasta porcentajes de burn-off comprendidos entre el 15 y el 40 %.

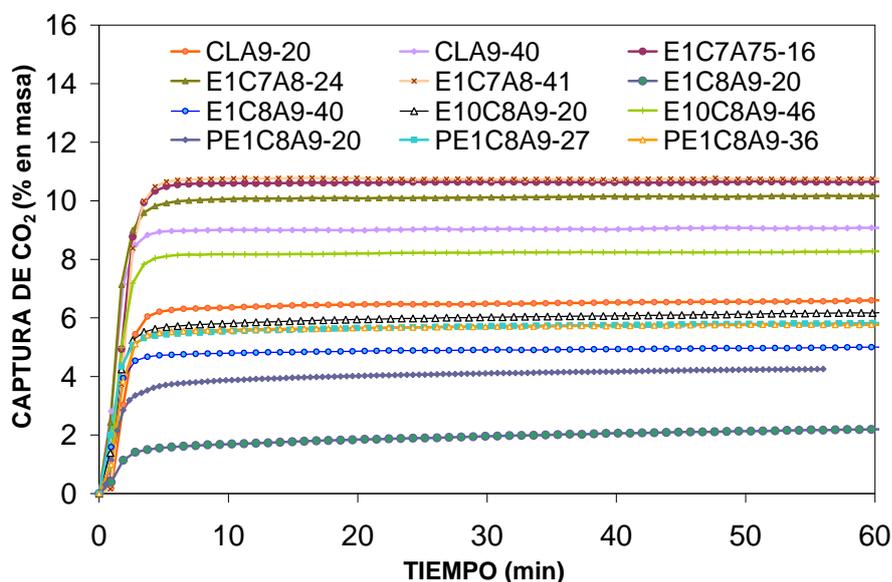


Figura 4.7. Captura de CO₂ (% en masa) frente al tiempo, de las muestras activadas de la serie PFCL, con y sin aditivo, a 25 °C.

En la Figura 4.7 se observa que la cinética de captura de las muestras es bastante similar, de manera que a los pocos minutos del contacto del sólido con la corriente gaseosa de CO₂, se alcanzan los valores máximos de captura de CO₂ a 25 °C.

Tabla 4.2. Captura de CO₂ de las muestras activadas de la serie PFCL, con y sin aditivo, a 25 °C

| Muestra | Captura de CO ₂ (% en masa) 25 °C, 1 bar |
|------------|--|
| CLA9-20 | 6,6 |
| CLA9-40 | 9,0 |
| E1C7A75-16 | 10,7 |
| E1C7A8-24 | 10,2 |
| E1C7A8-41 | 10,8 |
| E1C8A9-20 | 2,2 |
| E1C8A9-40 | 5,0 |
| E10C8A9-20 | 6,5 |
| E10C8A9-46 | 8,4 |
| PE1C8A9-20 | 4,3 |
| PE1C8A9-27 | 6,1 |
| PE1C8A9-36 | 5,8 |

En general, se observa que para una misma temperatura de activación, un incremento en el porcentaje de burn-off se traduce en un aumento de la capacidad de captura de CO₂, salvo en el caso de la serie PE1, donde la muestra activada al 36 % presenta una adsorción de CO₂ prácticamente igual que la de la muestra activada al 27 %.

Por otro lado, en el caso de la serie E1 se llevaron a cabo activaciones del carbonizado E1C7 a dos temperaturas, 750 y 800 °C. La muestra activada a 750 °C, E1C7A75-16, presentó una capacidad de captura

superior a la muestra E1C7A8-24 (obtenida a mayor temperatura y mayor porcentaje de burn-off) pero similar a la muestra E1C7A8-41.

La activación con CO₂ de los carbonizados que presentaron el mejor comportamiento en captura, es decir, CLC8, E1C7, E10C8 y PE1C8, aumenta la capacidad de adsorción de CO₂ cuando ésta se lleva a cabo hasta porcentajes de burn-off elevados. La única excepción es la serie PE1 donde la activación con CO₂ no mejora, en ningún caso, el comportamiento en captura del carbonizado de partida bajo estas condiciones. Esto puede ser debido a que, en esta serie, la activación favorece la creación de mesoporosidad, que es menos efectiva para la captura de CO₂ a presión atmosférica.

4.1.3. INFLUENCIA DEL PORCENTAJE Y TIPO DE ADITIVO

Atendiendo a los valores de capacidad de captura de CO₂, a 25 °C y presión atmosférica presentados a lo largo de este Apartado, es posible analizar la influencia de la presencia y porcentaje de aditivo en las resinas de partida, sobre el comportamiento en captura de los carbones resultantes.

En los carbonizados PE1C8 y PE10C8 el aumento en la proporción de polietilenglicol añadido durante la síntesis, revierte en un porcentaje mayor de captura de CO₂ por parte de PE10C8 con respecto a PE1C8.

En las muestras activadas el incremento del porcentaje de aditivo del 1 al 10 % hace que las muestras activadas a 900 °C, E10C8A9-20 y E10C8A9-46, presenten porcentajes de captura mayores que las muestras de la serie con un 1 % de etilenglicol, E1C8A9-20 y E1C8A9-40.

Si se comparan las muestras activadas de la serie básica, PFN, con las de la serie PE1, se observa que a igualdad de temperaturas de carbonización y activación, existe un porcentaje de captura mayor por parte

de la serie básica, sin aditivo, que por parte de la serie ácida con polietilenglicol al 1 % en masa.

En los carbonizados a 800 °C de las distintas series, es decir, PFNC8, CLC8, E10C8, PE1C8 y PE10C8, se observa que la presencia de aditivo disminuye la capacidad de captura de CO₂ (sobre todo en E10C8), salvo en el caso de PE10C8, que experimenta un aumento notable. La misma tendencia se observa en las muestras activadas en condiciones similares, a partir de estos carbonizados. Por ejemplo, se obtienen valores más bajos de captura en los activados de las series E10 y PE1 que los obtenidos para la serie ácida original sin aditivo, es decir, PFCL. Sin embargo, en el caso de la serie E1, se mejoran las capturas con respecto a PFCL.

Parece, por tanto, que la presencia y el porcentaje de aditivo no determinan, por sí solas, las características del material resultante. Las condiciones de carbonización y activación resultan también determinantes.

4.2. CAPTURA DE CO₂ A PRESIÓN ELEVADA

4.2.1. DETERMINACIÓN DE LA SELECTIVIDAD DE LOS ADSORBENTES EN MEZCLAS CO₂/H₂

En este Apartado se presentan los resultados obtenidos a partir de las isothermas de adsorción de CO₂ y H₂ a 25 °C, y hasta presiones máximas de 30 y 40 bar, respectivamente. Los valores de adsorción de CO₂ y H₂ que proporcionan las isothermas representan las capacidades determinadas en el equilibrio, es decir, los valores máximos de captura de CO₂ y H₂ que cada material puede alcanzar en dichas condiciones y para cada presión.

En general, las isothermas de CO₂ muestran una forma tipo I característica, representada por la isoterma de Langmuir, donde se observa que la cantidad adsorbida tiende a un valor asintótico que depende del volumen de microporos accesibles al CO₂. Generalmente, las isothermas

presentan un codo a presiones inferiores a 10 bar y, a partir de esa presión y en función de cada material, puede alcanzarse un volumen de adsorción máximo, que se mantendrá constante a presiones elevadas. Este tipo de isoterma indica que se trata de materiales fundamentalmente microporosos.

Por otro lado, determinados materiales no presentan una meseta en la que se alcanza un valor constante de adsorción a presiones elevadas, sino que la relación del volumen de CO₂ adsorbido con respecto a la presión, dibuja una isoterma con pendiente positiva, que se prolonga hasta la presión máxima, no llegando a un valor constante. Esto supone que un pequeño aumento en la presión, da como resultado un aumento considerable en la adsorción de CO₂.

En general, se ha observado que a presiones menores de 10 bar, las isotermas de adsorción de CO₂ de las muestras activadas presentan una pendiente más marcada que los carbonizados de partida. Esto indica que las muestras activadas, presentan un comportamiento adecuado para su aplicación en procesos cíclicos de adsorción-desorción de CO₂, con variación de presión (PSA) en ese intervalo de presiones, ya que se requerirían variaciones de presión menores entre la etapa de adsorción y la de desorción para regenerar el adsorbente.

Por otra parte, las isotermas de H₂ muestran que la adsorción bajo estas condiciones es mínima, comparada con la adsorción de CO₂. La forma de dichas isotermas difiere bastante de la forma que presentan las isotermas de CO₂. En el caso del H₂, se trata de una isoterma lineal que indica la baja afinidad adsorbato-adsorbente.

La selectividad de las muestras por el CO₂ es muy superior a la mostrada por el H₂ a lo largo de todo el intervalo de presiones. Por ello, se trata de adsorbentes potencialmente aplicables en separación de mezclas CO₂/H₂ procedentes de la reacción *water-gas shift*.

Para la visualización gráfica de algunas de las isotermas realizadas, la Figura 4.8 muestra las isotermas de adsorción de CO₂ y H₂ de la serie PE1 y el carbonizado PE10C8.

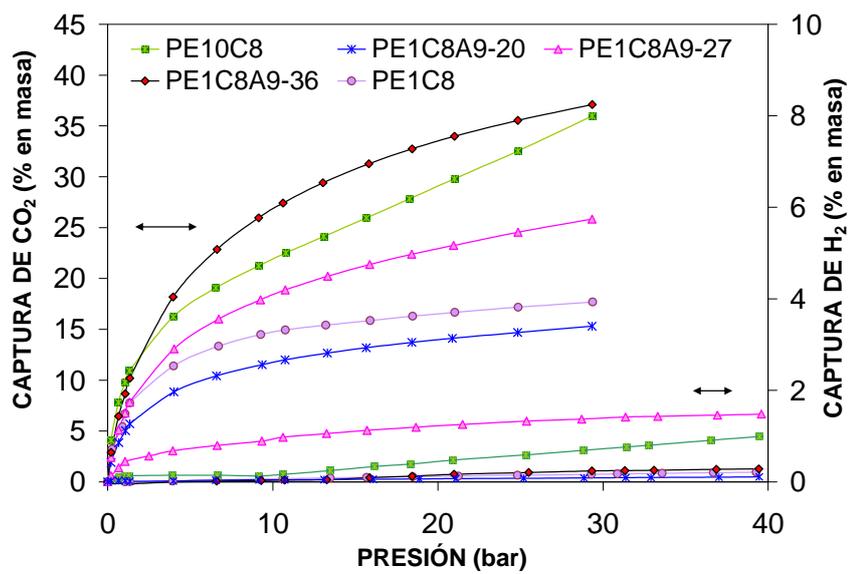


Figura 4.8. Isotermas de adsorción de H₂ y CO₂ a presión elevada, de la serie PE1 y el carbonizado PE10C8, realizadas en balanza de suspensión magnética a 25 °C.

La forma de las isotermas indica que se trata de materiales microporosos, cuya adsorción de CO₂ aumenta significativamente hasta, aproximadamente, 10 bar de presión y tiende a un valor constante a presiones más elevadas.

La serie PE1 ha sido escogida como ejemplo gráfico debido a que presenta resultados que difieren con respecto a las demás series, en las que las isotermas son fundamentalmente de tipo Langmuir. En esta serie la muestra carbonizada, PE1C8, presenta una adsorción mayor que la muestra activada PE1C8A9-20. Sin embargo, se cumple la misma premisa que en las demás series estudiadas, y es que a mayor grado de burn-off de la muestra activada, mayor es su adsorción de CO₂ a lo largo de todo el intervalo de presiones, debido a su mayor desarrollo textural. En este caso, se observa

que la muestra activada hasta el 36 %, PE1C8A9-36, es la que presenta la mayor adsorción de CO₂ de la serie PE1.

Se ha incluido también en la Figura 4.8, para su comparación con la muestra con un porcentaje de 1 % de polietilenglicol, el carbonizado PE10C8. El aumento del porcentaje de aditivo ha resultado en un aumento del volumen de microporos, W_{0,N_2} , de PE10C8 que es tres veces superior al de PE1C8 (cf. Tabla 3.16). Dicho volumen total de microporos, W_{0,N_2} , para la muestra con menor grado de activación de la serie PE1, PE1C8A9-20, es, a su vez, inferior al obtenido para PE10C8. Por lo tanto, cuando el aditivo orgánico utilizado es polietilenglicol, la tendencia se invierte, y todo parece indicar que dicho aditivo actúa como agente favorecedor de la generación de microporosidad, y que la activación con CO₂ no parece necesaria para la obtención de un material con las características texturales de un carbón activado.

En la Tabla 4.3 se recogen los valores de adsorción en el equilibrio obtenidos a partir de las isothermas de CO₂ y H₂ para las muestras representadas en la Figura 4.8 (serie PE1 y PE10C8), expresados en porcentaje en masa y a unas presiones máximas de 30 bar para CO₂ y 40 bar para H₂. Además, se incluye el valor de adsorción determinado a la presión ensayada en los experimentos cíclicos en una columna de adsorbente, que se describirán en el Apartado 5.2.2. En dichos experimentos se ha utilizado una concentración del 40 % de CO₂ y 50 % de H₂, y la presión total del experimento en la etapa de adsorción fue de 15 bar. Por tanto, las presiones parciales de CO₂ y H₂ fueron de 6 y 7,5 bar, respectivamente, de ahí que se muestre el valor de adsorción a estas presiones, con el objetivo de comparar los resultados obtenidos en la balanza y en el dispositivo experimental en el que se llevaron a cabo los experimentos cíclicos.

Tabla 4.3. Capturas de CO₂ y H₂ correspondientes al equilibrio, a distintas presiones y a 25 °C, para la serie PE1 y el carbonizado PE10C8

| Muestra | Captura de CO ₂ (% en masa) | | Captura de H ₂ (% en masa) | |
|------------|--|--------|---------------------------------------|--------|
| | 6 bar | 30 bar | 7,5 bar | 40 bar |
| PE1C8 | 12,8 | 17,8 | 0,05 | 0,21 |
| PE1C8A9-20 | 10,9 | 17,0 | 0,04 | 0,11 |
| PE1C8A9-27 | 15,2 | 26,0 | 0,83 | 1,49 |
| PE1C8A9-36 | 21,8 | 37,3 | 0,02 | 0,29 |
| PE10C8 | 18,5 | 36,5 | 0,08 | 1,01 |

En la Tabla 4.3 se observa que en la serie PE1 se obtienen capturas de CO₂ superiores en el carbonizado PE1C8 que en la muestra activada hasta al 20 %, PE1C8A9-20. Sin embargo, la capacidad de captura de CO₂ aumenta con el grado de activación. La máxima captura de CO₂ corresponde a la muestra PE1C8A9-36, que alcanza un 37 % a 30 bar. Es de destacar la elevada adsorción de CO₂ del carbonizado PE10C8, con un valor del 36,5 %, muy cercano al máximo. La adsorción de H₂ no supera el 1 %.

La Tabla 4.4 muestra los datos de adsorción de CO₂ y de H₂ de la serie preparada a partir de resina básica, PFN, y la serie ácida sin aditivo, PFCL. La adsorción de H₂ es muy baja, inferior al 0,3 % en masa, mientras que la adsorción de CO₂ alcanza valores del 41 % a 30 bar para PFNA9-37, y del 43,5 % para CLA9-40. Se observa que ambas series presentan adsorciones de CO₂ bastante similares para valores de burn-off semejantes.

Si se comparan los valores de captura de CO₂ de CLC8 y CLA9-20, a presión atmosférica (cf. Figura 4.2) y a presión elevada, se puede observar que a presión atmosférica CLC8 presenta una captura de CO₂ mayor que CLA9-20 (7,5 % frente a 6 %). Ello puede ser debido al menor tamaño medio de microporo estrecho (L_{0,CO_2}) de CLC8; sin embargo, a presión elevada la muestra activada CLA9-20 presenta una capacidad de captura mayor (24 % en masa), que la muestra CLC8 (15 % en masa). Esto se debe

al mayor volumen total de microporos (W_{0,N_2}) que presenta CLA9-20 (cf. Tabla 3.13).

Tabla 4.4. Capturas de CO₂ y H₂ correspondientes al equilibrio, a distintas presiones y a 25 °C, para las series PFN y CL

| Muestra | Captura de CO ₂ (% en masa) | | Captura de H ₂ (% en masa) | |
|----------|--|--------|---------------------------------------|--------|
| | 6 bar | 30 bar | 7,5 bar | 40 bar |
| PFNC8 | 14,3 | 19,2 | 0,01 | 0,25 |
| PFNA9-20 | 20,1 | 25,5 | 0,05 | 0,07 |
| PFNA9-37 | 25,8 | 41,0 | 0,02 | 0,09 |
| CLC8 | 12,6 | 15,0 | 0,07 | 0,02 |
| CLA9-20 | 16,5 | 24,0 | 0,04 | 0,21 |
| CLA9-40 | 26,8 | 43,5 | 0,09 | 0,01 |

La Tabla 4.5 muestra los valores de adsorción de CO₂ y H₂ obtenidos de las respectivas isothermas, para las series E1 y E10. La muestra que presenta un porcentaje de adsorción de CO₂ mayor de ambas series es E1C7A8-41, que logra aumentar en un 38,6 % su masa inicial por adsorción de CO₂ a 30 bar; a continuación, con 37 % de adsorción de CO₂ se sitúa E10C8A9-46. Si se analizan los resultados obtenidos en función de sus características texturales (cf. Apartado 3.2.2.), se puede observar que la muestra E1C7A8-41 se corresponde con la muestra que mayor área superficial ($S_{BET} = 1.369 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y volumen total de microporos ($W_{0,N_2} = 0,51 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) presenta.

En general, se mantiene la tendencia del aumento en los valores de capacidad de captura de CO₂ al hacerlo el grado de activación de las muestras. Sin embargo, existen excepciones como en las capturas de CO₂ a 30 bar de las muestras E10C8A9-20 y E10C8.

Tabla 4.5. Capturas de CO₂ y H₂ correspondientes al equilibrio, a distintas presiones y a 25 °C, para las series E1 y E10

| Muestra | Captura de CO ₂ (% en masa) | | Captura de H ₂ (% en masa) | |
|------------|--|--------|---------------------------------------|--------|
| | 6 bar | 30 bar | 7,5 bar | 40 bar |
| E1C7 | 13,2 | 15,7 | 0,02 | 0,12 |
| E1C7A75-16 | 21,4 | 26,2 | 0,05 | 0,20 |
| E1C7A8-24 | 22,6 | 29,1 | 0,06 | 0,22 |
| E1C7A8-41 | 27,1 | 38,6 | 0,07 | 0,24 |
| E10C8 | 13,8 | 23,2 | 0,05 | 0,04 |
| E10C8A9-20 | 15,2 | 21,9 | 0,04 | 0,17 |
| E10C8A9-46 | 21,9 | 37,0 | 0,03 | 0,09 |

Los resultados obtenidos parecen indicar que en las series en las que se introdujo un aditivo orgánico en la síntesis de las resinas de partida, ya sea etilenglicol ó polietilenglicol, es necesaria la prolongación del proceso de activación hasta niveles de burn off superiores al 20 %, para conseguir un aumento de la capacidad de captura de CO₂ respecto al carbonizado.

De todas las muestras analizadas se concluye que la muestra que mayor porcentaje en masa de CO₂ adsorbe es CLA9-40 (43,5 % a 30 bar), seguida de PFNA9-37 (41 % a 30 bar) y de E1C7A8-41 (38,6 % a 30 bar). Todas ellas presentan características texturales similares con valores elevados de S_{BET}, volúmenes totales de poros, y volúmenes de microporos.

Hay que hacer notar que diferencias de ± 5 % en los valores de captura de CO₂ a presión elevada son aceptables, teniendo en cuenta que variaciones pequeñas a presión atmosférica, se traducirían en una variación mayor a presión elevada.

Tras el análisis de los datos mostrados, se podría considerar que las muestras activadas CLA9-40, E1C7A8-41, PFNA9-37 y PE1C8A9-36, así como el carbonizado PE10C8, presentan un potencial elevado para la captura de CO₂ precombustión.

4.2.2. MODELOS DE ADSORCIÓN DE CO₂ A PRESIÓN ELEVADA

El ajuste de las isothermas de adsorción de gases puros permite predecir los equilibrios de adsorción de sistemas multicomponente. Para ello se suelen aplicar modelos relativamente sencillos que permiten establecer el cálculo de la cantidad adsorbida, $n(p, T)$ como función de la presión, p , y la temperatura, T .

En este Apartado se presentan las isothermas de CO₂, llevadas a cabo en una balanza de suspensión magnética (Rubotherm VTI), a distintas temperaturas, hasta una presión de 30 bar. Dichas isothermas se han ajustado con los modelos *Dual-Site Langmuir*, y el modelo de *Toth*, para predecir el equilibrio de adsorción en cada punto. Estos ajustes se han realizado para dos carbones activados preparados a partir de resinas fenólicas (CLA9-40, E1C7A8-41), y un carbón activado comercial (Calgon BPL ó BPL® 4 x 10). Se trata de un carbón activado granular, obtenido mediante activación con vapor a alta temperatura de un carbón bituminoso. Se aplica fundamentalmente en adsorción en fase gas (recuperación de solventes, en sistemas de ventilación de climatizaciones, en control de olores, en control de COV, como soporte de catalizadores y en purificación de gases) [CALGONCARBON, 2011]. Su distribución de tamaño de poro interno y de partícula permite una cinética de adsorción rápida para una caída de presión media-baja a lo largo del lecho. Sus principales características texturales son: $S_{\text{BET}} = 1.129 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $W_{0,\text{N}_2} = 0,43 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, $W_{0,\text{CO}_2} = 0,22 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, $V_{\text{meso}} = 0,06 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, $V_p = 0,50 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, y una densidad real de $2,14 \text{ g cm}^{-3}$. Se trata, por tanto, de un carbón activado microporoso con características adecuadas para la adsorción de CO₂.

4.2.2.1. Modelos de adsorción de gases puros en sistemas heterogéneos

La adsorción de gases puros en sistemas heterogéneos se ha analizado de forma teórica, y se han derivado múltiples ecuaciones

[ASTAKHOV, 1971; DUBININ, 1971; GREGG, 1982; HONIG, 1952; LANGMUIR, 1918; SIPS, 1948; TOTH, 2002], que permiten calcular la cantidad de gas adsorbida en el equilibrio a una temperatura dada (isoterma de adsorción). Estas ecuaciones teóricas, basadas en tres modelos fundamentales, Langmuir, Gibbs y teoría del potencial, no siempre representan adecuadamente la adsorción en todo el intervalo de presiones. Por ello, se han propuesto distintos modelos semiempíricos. En este sentido, las ecuaciones más conocidas y, a su vez, las más utilizadas en adsorción de gases puros a presión elevada son las ecuaciones de *Toth*, *Unilan*, *Dubinin-Radushkevich*, *Dubinin-Astakhov* y *Dual-Site Langmuir*. La causa principal del éxito de estas ecuaciones radica en la consideración de la heterogeneidad (energética y/o estructural) del sistema. Estudios previos sobre estas ecuaciones han puesto de manifiesto que la ecuación analítica de *Toth*, puede considerarse universal para la descripción de la mayoría de los sistemas de adsorción, debido a que se ajusta muy bien al comportamiento de los adsorbentes, tanto a presiones bajas como a presiones elevadas [BELMABKHOUT, 2009].

Ecuación de Toth

Uno de los modelos más utilizados para el cálculo de la cantidad de gas adsorbida en el equilibrio, es el de la *ecuación de Toth* de tres parámetros (t , q_s , b), desarrollada para la adsorción en sistemas heterogéneos, que viene expresada por [TOTH, 1983; 2002]:

$$q = \frac{q_s b P}{[1 + (bP)^t]^{1/t}} \quad (4.1)$$

Donde q es la capacidad de adsorción en el equilibrio, P es la presión en cada punto de la isoterma, b es una constante de equilibrio que define la afinidad por la adsorción, q_s es la capacidad de adsorción en condiciones de saturación, y t es un parámetro que caracteriza la

heterogeneidad del adsorbente, y suele tomar un valor inferior a la unidad. A medida que t se aleja de la unidad, el sistema es más heterogéneo. Cuando el sistema es homogéneo, el parámetro de heterogeneidad t es igual a la unidad, y la *ecuación de Toth* se reduce a la isoterma de *Langmuir* y, en la región de bajas presiones, a la *Ley de Henry*.

Dada su simplicidad y el buen ajuste que proporciona, tanto en la región de bajas como de altas presiones, la *ecuación de Toth* es ampliamente utilizada para el ajuste de datos empíricos de adsorción de numerosos adsorbatos (CH₄, CO, CO₂, H₂S, etc.), en carbones activados y zeolitas [DO, 1998].

Como ocurre con otras ecuaciones de ajuste, es necesario establecer la dependencia de los parámetros de equilibrio con la temperatura, para la extrapolación del equilibrio a distintas temperaturas, así como para el cálculo del calor isostérico de adsorción. Por lo tanto, el ajuste de la *ecuación de Toth* es dependiente de la temperatura, y los parámetros b y t también lo son (los parámetros b y t son, además, específicos de la combinación adsorbato-adsorbente). Teniendo en cuenta dicha dependencia con la temperatura, el modelo se completa con las expresiones siguientes:

$$t = t_0 + a \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \quad (4.2)$$

$$b = b_0 \exp \left[\frac{Q}{RT_0} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \right] \quad (4.3)$$

$$q_s = q_{s0} \exp \left[c \left(1 - \frac{T}{T_0} \right) \right] \quad (4.4)$$

donde b_0 es la constante de afinidad de adsorción a la temperatura de referencia, T_0 , a y c son parámetros de ajuste que carecen de fundamento

teórico, t_0 indica la heterogeneidad del sistema a la temperatura de referencia (T_0) y Q es el calor isostérico de adsorción a cobertura cero.

El modelo multitemperatura de *Toth* presenta una gran flexibilidad y la capacidad de predecir la adsorción a cualquier temperatura, dentro del intervalo de temperaturas estudiado [LI, 2008; SIEVERS, 1994; WANG, 2009].

Modelo Dual-Site Langmuir (DSL)

La mayoría de modelos para adsorción en superficies heterogéneas están basados en el concepto de sitios de adsorción independientes. Por lo tanto, la cantidad total adsorbida es simplemente la suma de la adsorción en dichas partes:

$$n(T, P) = \sum_i n_i(T, P, E_i) \quad (4.5)$$

donde $n_i(T, P, E_i)$ representa la isoterma de adsorción local para una superficie homogénea con energía de adsorción E_i , y $n(T, P)$ representa la isoterma global para un gas puro.

La ecuación 4.5 es válida para distribuciones discretas de energía. Sin embargo, para distribuciones continuas de energía es necesario definir una función de distribución, $f(E)$, tal que:

$$\int_{E_{\min}}^{E_{\max}} f(E) dE = 1 \quad (4.6)$$

Asumiendo el modelo de Langmuir para la isoterma local (n_i), la ecuación para representar la isoterma global vendría dada por:

$$n(T, P) = \int_{b_{\min}}^{b_{\max}} n_i(T, P, b) f(b) db \quad (4.7)$$

Donde $n_i(T, P, b) = bP/(1 + bP)$, y se ha sustituido, por simplicidad matemática, la función de distribución de energía por la función de distribución del parámetro de afinidad de Langmuir, b .

Sircar y Myers [SIRCAR, 1984] demostraron que la forma de la función de distribución no era relevante, y que podía ser elegida en función de conveniencias matemáticas. Sobre esta base, Mathias *et al.* [MATHIAS, 1996] desarrollaron el modelo asumiendo una distribución discreta bimodal de dos sitios para la función $f(b)$.

Previamente, otros autores [MICKE, 1994; RUTHVEN, 1984] encontraron que en aquellos sistemas que se desviaban del comportamiento ideal de Langmuir, un modelo de isoterma basado en la combinación de dos isotermas de Langmuir permitía un buen ajuste de la isoterma global, independientemente de la causa de la desviación (interacciones entre moléculas de adsorbato, heterogeneidad energética, etc.).

Todos estos trabajos coinciden a la hora de plantear un modelo para representar las isotermas de adsorción experimentales, que se conoce como *Dual-Site Langmuir (DSL)*.

La ecuación que describe el modelo *DSL*, aplicada en la predicción de los equilibrios de adsorción de las isotermas experimentales, es la siguiente:

$$q = \frac{q_{s1}b_1P}{1 + b_1P} + \frac{q_{s2}b_2P}{1 + b_2P} \quad (4.8)$$

donde:

$$b_1 = b_{01} \exp(E_1/T) \quad (4.9)$$

$$b_2 = b_{02} \exp(E_2/T) \quad (4.10)$$

q_{s1} es la cantidad adsorbida en condiciones de saturación, o la capacidad máxima de adsorción en el sitio 1, b_1 es la constante de equilibrio, que define la afinidad de la adsorción en el sitio 1 (q_{s2} y b_2 son análogos a los anteriores pero correspondientes al sitio 2); T es la temperatura a la que se ajusta cada parámetro de afinidad en ambos sitios (b_1, b_2); E_1 y E_2 son las energías de adsorción en los sitios 1 y 2, respectivamente. Por convenio, el modelo asume que la afinidad de adsorción mayor se corresponde con el sitio 1, de esta manera $b_1 > b_2$. La capacidad total de adsorción en condiciones de saturación, se estima a partir de la suma de la adsorción en los sitios 1 y 2:

$$q_s = q_{s1} + q_{s2} \quad (4.11)$$

El modelo tiene seis parámetros de ajuste: $q_{s1}, q_{s2}, b_{01}, b_{02}, E_1$ y E_2 .

4.2.2.2. Aplicación de los modelos de Toth y DSL a las isothermas de CO₂ experimentales

En este Apartado se han aplicado los modelos *Toth* y *Dual-Site Langmuir*, para ajustar las isothermas de CO₂ de los dos carbones activados preparados a partir de resinas fenol-formaldehído, CLA9-40 y E1C7A8-41, escogidos de entre las muestras que presentaron mejores resultados en los experimentos estáticos de adsorción. Asimismo, se han ajustado las isothermas de CO₂ correspondientes a un carbón activado comercial, Calgon BPL, utilizado como referencia.

En todos los casos las isothermas de adsorción de CO₂ se midieron a tres temperaturas, 25, 45 y 65 °C y en un intervalo de presiones entre 0 y 30 bar. Los ajustes se realizaron mediante la herramienta de cálculo *Microsoft Excel Solver*. Esta herramienta utiliza para problemas de programación lineal el método *Simples*, para problemas lineales enteros el método *Branch and Bound*, y para problemas no lineales, el código de optimización no lineal (*GRG2*) desarrollado por Leon Lasdon de la Universidad de Texas, y Allan Waren de la Universidad de Cleveland.

El objetivo principal de este Apartado ha consistido en evaluar la idoneidad de los modelos *Toth* y *Dual-Site Langmuir* para el ajuste de los datos obtenidos experimentalmente y, además, se han estimado los calores isostéricos de adsorción, a partir de las isothermas experimentales de adsorción de CO₂, medidas a tres temperaturas distintas. Por otro lado, se ha comparado la adsorción de CO₂ a presión elevada, 30 bar, de las muestras preparadas en este trabajo, y del carbón activado comercial de referencia.

Las Tablas 4.6 a 4.8 muestran los datos del equilibrio de adsorción de CO₂ a presiones de hasta 30 bar, y las predicciones de adsorción en cada punto por parte de ambos modelos, a las tres temperaturas estudiadas, para las muestras BPL, CLA9-40 y E1C7A8-41. Además, se han incluido los valores calculados de los parámetros de ajuste de ambos modelos, estimados mediante el ajuste de mínimos cuadrados de los modelos de *Toth* y *DSL* a las isothermas experimentales, así como la desviación existente entre los valores experimentales y las estimaciones teóricas (Δ_q , %).

Los errores obtenidos en la aplicación de los modelos (Δ_q), son el resultado del cálculo de la desviación relativa entre los datos experimentales de adsorción de CO₂, y los valores calculados por cada modelo. La desviación existente entre los datos que predice el modelo, y los datos experimentales de cantidad de componente gaseoso (CO₂) adsorbido, ha sido calculada mediante la siguiente expresión, basada en la desviación estándar normalizada:

$$\Delta_q (\%) = \sqrt{\frac{\sum [(q_{\text{exp}} - q_{\text{mod}})/q_{\text{exp}}]^2}{N - 1}} \times 100 \quad (4.12)$$

donde q_{exp} es el valor de CO₂ adsorbido medido experimentalmente en cada punto de la isoterma, q_{mod} es la cantidad de CO₂ adsorbida calculada teóricamente por cada modelo, y N es el número total de medidas realizadas durante la determinación de cada isoterma. En este caso, N ha tomado el

valor de 14-15, dependiendo del número de puntos experimentales medidos en las isothermas, y teniendo en cuenta los puntos (0,0) de las isothermas en el cómputo de N.

Por otra parte, los valores medidos experimentalmente también presentan error, asociado con la incertidumbre experimental del equipo de medida que es de aproximadamente el 1 %.

Las Figuras 4.9 a 4.11 muestran las isothermas experimentales de adsorción de CO₂ de los adsorbentes estudiados a 25, 45 y 65 °C, así como los ajustes correspondientes de los *modelos de Toth* y *DSL* a dichas isothermas. Los puntos se corresponden con los datos obtenidos directamente de la experimentación, mientras que las líneas se corresponden con la predicción de los modelos.

La realización del ajuste del modelo de *Toth* ha tenido lugar en dos fases. En una primera fase, se ha realizado el ajuste asumiendo que el valor de q_s se mantenía constante con la variación de temperatura. En esta fase, los parámetros de ajuste que se utilizaron fueron q_s , b_0 , Q , t_0 y c .

En la segunda fase del ajuste del modelo de *Toth*, q_s ya no se considera constante con la temperatura, sino que se obtiene mediante la Ecuación 4.4, tomando como valor de q_{s0} el determinado para q_s en la primera fase del ajuste, y donde T_0 es la temperatura de referencia, en este caso 45 °C. De este modo, en la segunda fase se ajustan los parámetros a , b_0 , Q , t_0 y c . Por tanto, del ajuste final se obtiene un valor de q_s que disminuye con el aumento de temperatura. De esta forma, el ajuste de las isothermas al modelo multitemperatura de *Toth* resulta consistente.

En el ajuste del modelo *Dual-Site Langmuir* no se tiene en cuenta, sin embargo, la influencia de la temperatura sobre el valor de q_s . El ajuste de este modelo se realiza manteniendo q_{s1} y q_{s2} constantes con la temperatura, y se ajustan los seis parámetros: b_{01} , b_{02} , q_{s1} , q_{s2} , E_1 y E_2 , (siendo E el

equivalente a Q/R del modelo de *Toth*). Por lo tanto, los parámetros b_1 y b_2 son los que varían con la temperatura.

Se puede observar en las Figuras 4.9 a 4.11 que existe un buen ajuste en todo el intervalo de presiones estudiado con ambos modelos, y que esto ocurre a las tres temperaturas consideradas. Esto se debe a que las desviaciones entre los valores medidos experimentalmente, y los calculados por los modelos de ajuste son bajas, como se observa a partir de los valores de Δ_q . Así, se pone de manifiesto que ambos modelos son válidos, para la estimación o ajuste de los datos experimentales de adsorción de CO₂ a presión elevada. No obstante, se observan diferencias en el ajuste entre ambos modelos, dependiendo de la muestra y de la temperatura de la isoterma que se quiere ajustar. Así por ejemplo, para la muestra CLA9-40 la desviación entre los valores experimentales y los de ajuste del modelo, es menor cuando se aplica *Toth*. En la muestra E1C7A8-41 se observa un comportamiento similar. Sin embargo, en el caso del carbón activado BPL el ajuste del modelo *DSL* presenta errores menores en todo el intervalo de presiones, comparados con los errores de ajuste obtenidos al aplicar *Toth*.

A escala logarítmica, se observa que a presiones bajas, el modelo de *Toth* se ajusta mejor a las isothermas experimentales de CLA9-40 y E1C7A8-41 que el modelo *DSL*, y por eso presenta errores más bajos que los presentados con el ajuste del modelo *DSL*. Ocurre lo opuesto en el caso del carbón activado BPL, ya que el modelo que mejor se ajusta a las isothermas experimentales de esta muestra a presiones bajas, es el modelo *DSL*.

En las Figuras 4.9 a 4.11 se puede ver la influencia de la temperatura sobre la capacidad de adsorción de CO₂. Se observa el mismo comportamiento para cada uno de los adsorbentes, es decir, la capacidad de adsorción disminuye a medida que aumenta la temperatura, como cabría esperar.

Tabla 4.6. Capacidades de adsorción de CO₂ en el equilibrio para el carbón activado BPL a 25, 45 y 65 °C. Predicciones del equilibrio de adsorción de los modelos Toth y DSL, y parámetros de ajuste

| 25 °C | | Experimental | DSL | Parámetros | | | Toth | Parámetros | | |
|----------------------|-------------------------|-------------------------|----------|----------------------|----------|-------------------------|----------|----------------------|----------|--|
| P | q | q | DSL | | | q | Toth | | | |
| (bar) | (mmol g ⁻¹) | (mmol g ⁻¹) | | | | (mmol g ⁻¹) | | | | |
| 0,2 | 0,661 | 0,634 | | | | 0,496 | | | | |
| 0,7 | 1,418 | 1,423 | | | | 1,325 | | | | |
| 1,1 | 1,907 | 1,913 | q_s | mmol g ⁻¹ | 9,91 | 1,886 | q_{so} | mmol g ⁻¹ | 10,91 | |
| 1,3 | 2,155 | 2,161 | q_{sl} | mmol g ⁻¹ | 1,06 | 2,168 | q_s | mmol g ⁻¹ | 11,55 | |
| 4,0 | 4,039 | 4,042 | q_{s2} | mmol g ⁻¹ | 8,85 | 4,136 | b | kPa ⁻¹ | 2,67E-03 | |
| 6,5 | 5,092 | 5,115 | b_1 | kPa ⁻¹ | 3,15E-02 | 5,160 | Q | kJ mol ⁻¹ | 20,92 | |
| 9,3 | 5,873 | 5,899 | b_2 | kPa ⁻¹ | 1,32E-03 | 5,897 | t | | 0,65 | |
| 10,5 | 6,161 | 6,181 | E_1 | K | 3,254 | 6,165 | c | | 0,91 | |
| 13,3 | 6,678 | 6,684 | E_2 | K | 2,375 | 6,649 | a | | 0,72 | |
| 15,7 | 7,025 | 7,013 | | | | 6,974 | | | | |
| 18,3 | 7,336 | 7,311 | | | | 7,276 | | | | |
| 21,0 | 7,582 | 7,553 | | | | 7,529 | | | | |
| 24,8 | 7,837 | 7,828 | | | | 7,826 | | | | |
| 29,4 | 8,039 | 8,088 | | | | 8,119 | | | | |
| $\Delta_q (\%)=1,16$ | | | | | | | | | | |
| 45 °C | | Experimental | DSL | Parámetros | | | Toth | Parámetros | | |
| P | q | q | DSL | | | q | Toth | | | |
| (bar) | (mmol g ⁻¹) | (mmol g ⁻¹) | | | | (mmol g ⁻¹) | | | | |
| 0,2 | 0,428 | 0,402 | | | | 0,309 | | | | |
| 0,7 | 0,972 | 0,987 | | | | 0,869 | | | | |
| 1,1 | 1,342 | 1,367 | q_s | mmol g ⁻¹ | 9,91 | 1,283 | q_{so} | mmol g ⁻¹ | 10,91 | |
| 1,3 | 1,562 | 1,583 | q_{sl} | mmol g ⁻¹ | 1,06 | 1,526 | q_s | mmol g ⁻¹ | 10,91 | |
| 4,0 | 3,082 | 3,061 | q_{s2} | mmol g ⁻¹ | 8,85 | 3,160 | b | kPa ⁻¹ | 1,57E-03 | |
| 6,6 | 4,056 | 4,041 | b_1 | kPa ⁻¹ | 1,59E-02 | 4,153 | Q | kJ mol ⁻¹ | 20,92 | |
| 9,2 | 4,767 | 4,763 | b_2 | kPa ⁻¹ | 8,01E-04 | 4,846 | t | | 0,70 | |
| 10,5 | 5,056 | 5,055 | E_1 | K | 3,254 | 5,121 | c | | 0,91 | |
| 13,1 | 5,556 | 5,555 | E_2 | K | 2,375 | 5,587 | a | | 0,72 | |
| 15,7 | 5,962 | 5,959 | | | | 5,963 | | | | |
| 18,3 | 6,303 | 6,289 | | | | 6,269 | | | | |
| 20,9 | 6,598 | 6,575 | | | | 6,537 | | | | |
| 24,8 | 6,962 | 6,929 | | | | 6,873 | | | | |
| 29,3 | 7,289 | 7,251 | | | | 7,183 | | | | |
| $\Delta_q (\%)=1,84$ | | | | | | | | | | |
| 65 °C | | Experimental | DSL | Parámetros | | | Toth | Parámetros | | |
| P | q | q | DSL | | | q | Toth | | | |
| (bar) | (mmol g ⁻¹) | (mmol g ⁻¹) | | | | (mmol g ⁻¹) | | | | |
| 0,2 | 0,277 | 0,250 | | | | 0,192 | | | | |
| 0,7 | 0,673 | 0,676 | | | | 0,566 | | | | |
| 1,1 | 0,961 | 0,979 | q_s | mmol g ⁻¹ | 9,91 | 0,868 | q_{so} | mmol g ⁻¹ | 10,91 | |
| 1,3 | 1,114 | 1,128 | q_{sl} | mmol g ⁻¹ | 1,06 | 1,024 | q_s | mmol g ⁻¹ | 10,30 | |
| 4,0 | 2,367 | 2,340 | q_{s2} | mmol g ⁻¹ | 8,85 | 2,360 | b | kPa ⁻¹ | 9,84E-04 | |
| 6,6 | 3,180 | 3,152 | b_1 | kPa ⁻¹ | 8,67E-03 | 3,222 | Q | kJ mol ⁻¹ | 20,92 | |
| 9,2 | 3,812 | 3,788 | b_2 | kPa ⁻¹ | 5,15E-04 | 3,863 | t | | 0,75 | |
| 10,8 | 4,141 | 4,124 | E_1 | K | 3,254 | 4,190 | c | | 0,91 | |
| 13,1 | 4,552 | 4,546 | E_2 | K | 2,375 | 4,592 | a | | 0,72 | |
| 15,7 | 4,942 | 4,946 | | | | 4,964 | | | | |
| 18,4 | 5,303 | 5,315 | | | | 5,302 | | | | |
| 21,0 | 5,585 | 5,611 | | | | 5,571 | | | | |
| 24,8 | 5,950 | 5,986 | | | | 5,910 | | | | |
| 29,3 | 6,289 | 6,351 | | | | 6,239 | | | | |
| $\Delta_q (\%)=2,73$ | | | | | | | | | | |
| $\Delta_q (\%)=9,90$ | | | | | | | | | | |

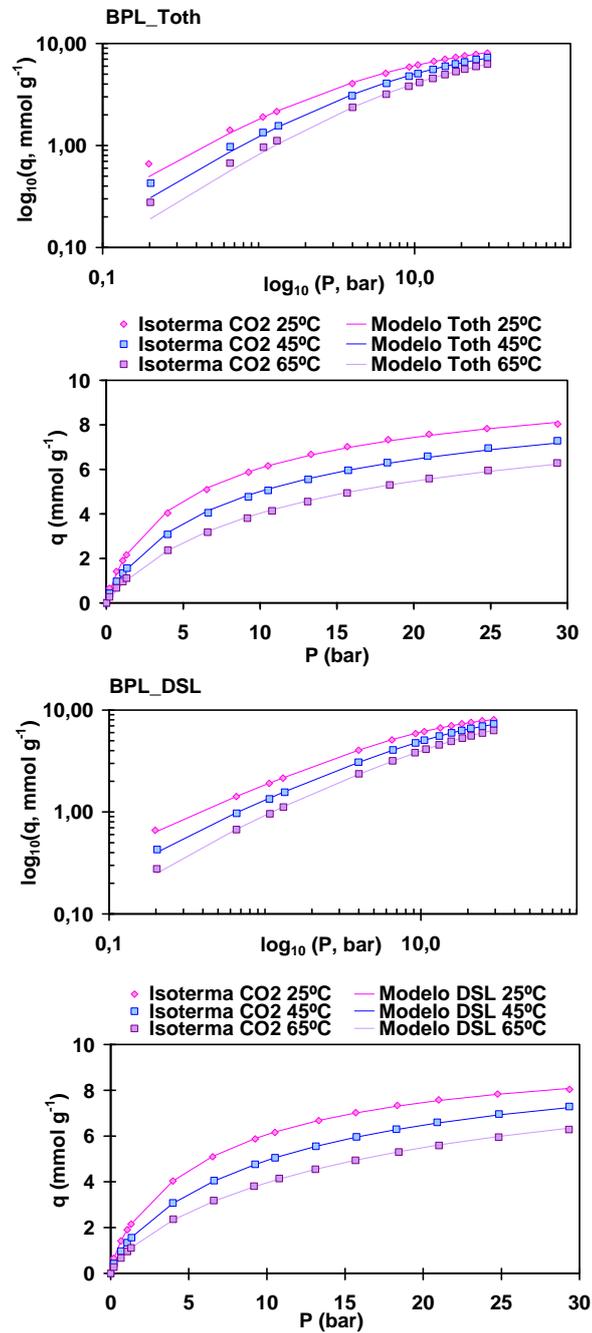


Figura 4.9. Isothermas de adsorción de CO₂ a 25, 45 y 65 °C del carbón activado BPL. Ajuste por el modelo de Toth (arriba), y el modelo Dual-Site Langmuir (abajo).

Tabla 4.7. Capacidades de adsorción de CO₂ en el equilibrio para el carbón activado CLA9-40 a 25, 45 y 65 °C. Predicciones del equilibrio de adsorción de los modelos Toth y DSL, y parámetros de ajuste

| 25 °C | | Experimental | DSL | Parámetros | | | Toth | Parámetros | | | |
|-------|-------------------------|-------------------------|----------|----------------------|---------------------|-------------------------|----------|----------------------|-----------|--|---------------------|
| P | q | q | DSL | | | q | Toth | | | | |
| (bar) | (mmol g ⁻¹) | (mmol g ⁻¹) | | | | (mmol g ⁻¹) | | | | | |
| 0,2 | 0,760 | 0,566 | | | | 0,643 | | | | | |
| 0,7 | 1,753 | 1,619 | | | | 1,698 | | | | | |
| 1,1 | 2,356 | 2,302 | q_s | mmol g ⁻¹ | 12,19 | 2,357 | q_{so} | mmol g ⁻¹ | 13,99 | | |
| 1,3 | 2,774 | 2,674 | q_{s1} | mmol g ⁻¹ | 4,75 | 2,714 | q_s | mmol g ⁻¹ | 14,33 | | |
| 4,0 | 5,084 | 5,145 | q_{s2} | mmol g ⁻¹ | 7,44 | 5,098 | b | kPa ⁻¹ | 2,84E-03 | | |
| 6,7 | 6,416 | 6,481 | b_1 | kPa ⁻¹ | 4,99E-03 | 6,408 | Q | kJ mol ⁻¹ | 15,81 | | |
| 9,2 | 7,255 | 7,298 | b_2 | kPa ⁻¹ | 9,16E-04 | 7,219 | t | | 0,63 | | |
| 10,8 | 7,674 | 7,701 | E_1 | K | 1,684 | 7,625 | c | | 3,81E-01 | | |
| 13,3 | 8,225 | 8,224 | E_2 | K | 3,468 | 8,157 | a | | -3,95E-01 | | |
| 15,9 | 8,660 | 8,634 | | | | 8,583 | | | | | |
| 18,3 | 8,986 | 8,946 | | | | 8,914 | | | | | |
| 21,0 | 9,286 | 9,239 | | | | 9,232 | | | | | |
| 24,9 | 9,606 | 9,572 | | | | 9,602 | | | | | |
| 28,8 | 9,831 | 9,838 | | | | 9,907 | | | | | |
| | | | | | Δ_q (%)=6,99 | | | | | | Δ_q (%)=4,13 |
| 45 °C | | Experimental | DSL | Parámetros | | | Toth | Parámetros | | | |
| P | q | q | DSL | | | q | Toth | | | | |
| (bar) | (mmol g ⁻¹) | (mmol g ⁻¹) | | | | (mmol g ⁻¹) | | | | | |
| 0,2 | 0,484 | 0,374 | | | | 0,429 | | | | | |
| 0,7 | 1,180 | 1,104 | | | | 1,168 | | | | | |
| 1,1 | 1,652 | 1,642 | q_s | mmol g ⁻¹ | 12,19 | 1,688 | q_{so} | mmol g ⁻¹ | 13,99 | | |
| 1,3 | 1,886 | 1,902 | q_{s1} | mmol g ⁻¹ | 4,75 | 1,938 | q_s | mmol g ⁻¹ | 13,99 | | |
| 4,0 | 3,801 | 3,890 | q_{s2} | mmol g ⁻¹ | 7,44 | 3,882 | b | kPa ⁻¹ | 1,90E-03 | | |
| 6,5 | 4,912 | 4,971 | b_1 | kPa ⁻¹ | 3,50E-03 | 4,970 | Q | kJ mol ⁻¹ | 15,81 | | |
| 9,2 | 5,735 | 5,761 | b_2 | kPa ⁻¹ | 4,41E-04 | 5,767 | t | | 0,61 | | |
| 10,8 | 6,144 | 6,157 | E_1 | K | 1,684 | 6,164 | c | | 3,81E-01 | | |
| 13,1 | 6,629 | 6,631 | E_2 | K | 3,468 | 6,638 | a | | -3,95E-01 | | |
| 15,7 | 7,071 | 7,066 | | | | 7,071 | | | | | |
| 18,3 | 7,427 | 7,433 | | | | 7,434 | | | | | |
| 21,1 | 7,743 | 7,768 | | | | 7,766 | | | | | |
| 24,9 | 8,093 | 8,154 | | | | 8,150 | | | | | |
| 29,4 | 8,399 | 8,534 | | | | 8,528 | | | | | |
| | | | | | Δ_q (%)=6,34 | | | | | | Δ_q (%)=3,26 |
| 65 °C | | Experimental | DSL | Parámetros | | | Toth | Parámetros | | | |
| P | q | q | DSL | | | q | Toth | | | | |
| (bar) | (mmol g ⁻¹) | (mmol g ⁻¹) | | | | (mmol g ⁻¹) | | | | | |
| 0,2 | 0,316 | 0,265 | | | | 0,300 | | | | | |
| 0,7 | 0,815 | 0,806 | | | | 0,838 | | | | | |
| 1,1 | 1,163 | 1,207 | q_s | mmol g ⁻¹ | 12,19 | 1,219 | q_{so} | mmol g ⁻¹ | 13,99 | | |
| 1,3 | 1,346 | 1,418 | q_{s1} | mmol g ⁻¹ | 4,75 | 1,417 | q_s | mmol k ⁻¹ | 13,66 | | |
| 4,0 | 2,900 | 3,045 | q_{s2} | mmol g ⁻¹ | 7,44 | 2,975 | b | kPa ⁻¹ | 1,34E-03 | | |
| 6,7 | 3,883 | 3,985 | b_1 | kPa ⁻¹ | 2,56E-03 | 3,928 | Q | kJ mol ⁻¹ | 15,81 | | |
| 9,3 | 4,626 | 4,660 | b_2 | kPa ⁻¹ | 2,31E-04 | 4,631 | t | | 0,59 | | |
| 10,8 | 4,983 | 4,981 | E_1 | K | 1,684 | 4,967 | c | | 3,81E-01 | | |
| 13,4 | 5,486 | 5,435 | E_2 | K | 3,468 | 5,441 | a | | -3,95E-01 | | |
| 15,9 | 5,906 | 5,820 | | | | 5,840 | | | | | |
| 18,5 | 6,259 | 6,153 | | | | 6,181 | | | | | |
| 21,1 | 6,558 | 6,447 | | | | 6,480 | | | | | |
| 24,9 | 6,915 | 6,824 | | | | 6,857 | | | | | |
| 29,4 | 7,250 | 7,208 | | | | 7,238 | | | | | |
| | | | | | Δ_q (%)=4,95 | | | | | | Δ_q (%)=2,63 |

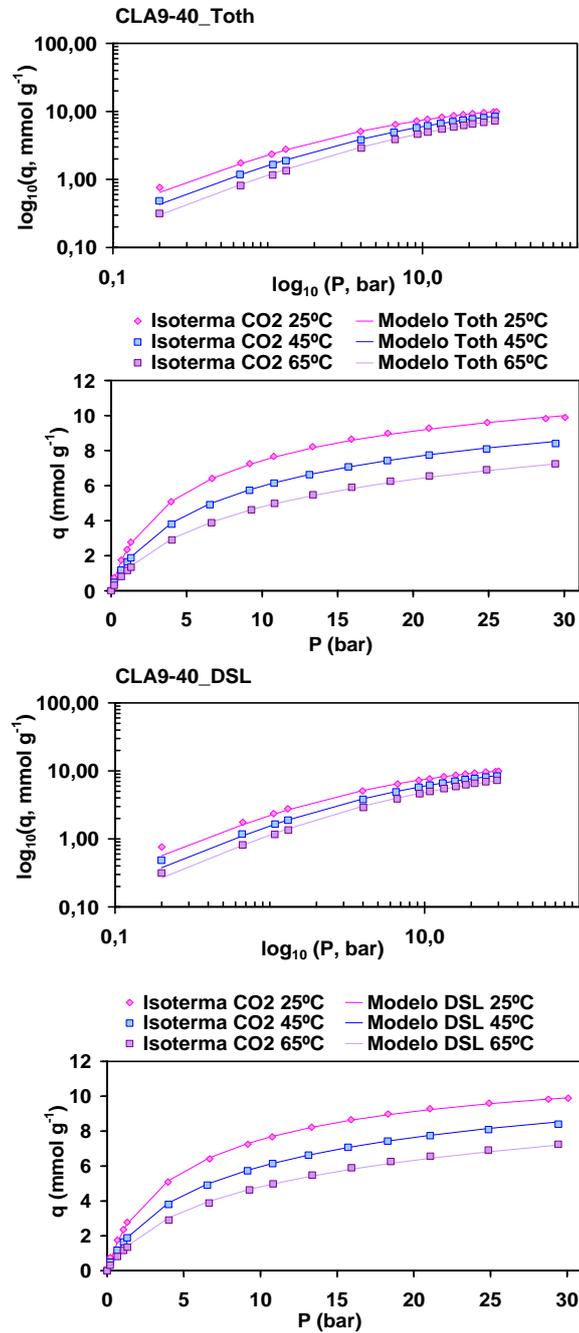


Figura 4.10. Isothermas de adsorción de CO₂ a 25, 45 y 65 °C de la muestra CLA9-40. Ajuste por el modelo de Toth (arriba), y el modelo Dual-Site Langmuir (abajo).

Tabla 4.8. Capacidades de adsorción de CO₂ en el equilibrio para el carbón activado E1C7A8-41 a 25, 45 y 65 °C. Predicciones del equilibrio de adsorción de los modelos Toth y DSL, y parámetros de ajuste

| 25 °C | | Experimental | DSL | Parámetros | | | Toth | Parámetros | |
|-------|-------------------------|-------------------------|----------|----------------------|---------------------|-------------------------|----------|----------------------------|---------------------|
| P | q | q | DSL | | | q | Toth | | |
| (bar) | (mmol g ⁻¹) | (mmol g ⁻¹) | | | | (mmol g ⁻¹) | | | |
| 0,2 | 0,938 | 0,689 | | | | 0,814 | | | |
| 0,7 | 2,058 | 1,949 | | | | 2,031 | | | |
| 1,1 | 2,719 | 2,745 | q_s | mmol g ⁻¹ | 11,81 | 2,747 | q_{so} | mmol g ⁻¹ 11,20 | |
| 1,3 | 3,034 | 3,113 | q_{s1} | mmol g ⁻¹ | 7,84 | 3,076 | q_s | mmol g ⁻¹ 11,85 | |
| 4,0 | 5,321 | 5,516 | q_{s2} | mmol g ⁻¹ | 3,97 | 5,303 | b | kPa ⁻¹ 4,73E-03 | |
| 6,6 | 6,438 | 6,561 | b_1 | kPa ⁻¹ | 4,65E-03 | 6,363 | Q | kJ mol ⁻¹ 17,43 | |
| 9,2 | 7,147 | 7,208 | b_2 | kPa ⁻¹ | 2,94E-04 | 7,045 | t | 0,64 | |
| 10,5 | 7,402 | 7,442 | E_1 | K | 2,465 | 7,294 | c | 8,91E-01 | |
| 13,3 | 7,860 | 7,873 | E_2 | K | 7,264 | 7,750 | a | -4,62E-02 | |
| 15,7 | 8,134 | 8,147 | | | | 8,037 | | | |
| 18,3 | 8,384 | 8,409 | | | | 8,307 | | | |
| 21,0 | 8,582 | 8,630 | | | | 8,532 | | | |
| 24,8 | 8,802 | 8,890 | | | | 8,791 | | | |
| 29,4 | 9,009 | 9,147 | | | | 9,040 | | | |
| | | | | | Δ_q (%)=7,39 | | | | Δ_q (%)=3,68 |
| 45 °C | | Experimental | DSL | Parámetros | | | Toth | Parámetros | |
| P | q | q | DSL | | | q | Toth | | |
| (bar) | (mmol g ⁻¹) | (mmol g ⁻¹) | | | | (mmol g ⁻¹) | | | |
| 0,2 | 0,552 | 0,415 | | | | 0,530 | | | |
| 0,7 | 1,355 | 1,227 | | | | 1,379 | | | |
| 1,1 | 1,876 | 1,830 | q_s | mmol g ⁻¹ | 11,81 | 1,949 | q_{so} | mmol g ⁻¹ 11,20 | |
| 1,3 | 2,130 | 2,126 | q_{s1} | mmol g ⁻¹ | 7,84 | 2,219 | q_s | mmol g ⁻¹ 11,20 | |
| 4,0 | 4,036 | 4,201 | q_{s2} | mmol g ⁻¹ | 3,97 | 4,102 | b | kPa ⁻¹ 3,04E-03 | |
| 6,6 | 5,082 | 5,233 | b_1 | kPa ⁻¹ | 2,77E-03 | 5,114 | Q | kJ mol ⁻¹ 17,43 | |
| 9,3 | 5,782 | 5,876 | b_2 | kPa ⁻¹ | 6,35E-05 | 5,800 | t | 0,63 | |
| 10,6 | 6,021 | 6,093 | E_1 | K | 2,465 | 6,042 | c | 8,91E-01 | |
| 13,4 | 6,454 | 6,485 | E_2 | K | 7,264 | 6,496 | a | -4,62E-02 | |
| 15,7 | 6,729 | 6,739 | | | | 6,801 | | | |
| 18,3 | 6,956 | 6,964 | | | | 7,076 | | | |
| 20,9 | 7,134 | 7,156 | | | | 7,313 | | | |
| 24,9 | 7,324 | 7,393 | | | | 7,607 | | | |
| 29,4 | 7,456 | 7,611 | | | | 7,875 | | | |
| | | | | | Δ_q (%)=7,32 | | | | Δ_q (%)=2,87 |
| 65 °C | | Experimental | DSL | Parámetros | | | Toth | Parámetros | |
| P | q | q | DSL | | | q | Toth | | |
| (bar) | (mmol g ⁻¹) | (mmol g ⁻¹) | | | | (mmol g ⁻¹) | | | |
| 0,2 | 0,365 | 0,264 | | | | 0,354 | | | |
| 0,7 | 0,931 | 0,814 | | | | 0,965 | | | |
| 1,1 | 1,327 | 1,244 | q_s | mmol g ⁻¹ | 11,81 | 1,391 | q_{so} | mmol g ⁻¹ 11,20 | |
| 1,3 | 1,545 | 1,480 | q_{s1} | mmol g ⁻¹ | 7,84 | 1,613 | q_s | mmol g ⁻¹ 10,59 | |
| 4,0 | 3,156 | 3,260 | q_{s2} | mmol g ⁻¹ | 3,97 | 3,195 | b | kPa ⁻¹ 2,06E-03 | |
| 6,6 | 4,108 | 4,256 | b_1 | kPa ⁻¹ | 1,75E-03 | 4,090 | Q | kJ mol ⁻¹ 17,43 | |
| 9,2 | 4,767 | 4,895 | b_2 | kPa ⁻¹ | 1,64E-05 | 4,698 | t | 0,63 | |
| 10,8 | 5,087 | 5,196 | E_1 | K | 2,465 | 4,999 | c | 8,91E-01 | |
| 13,1 | 5,478 | 5,542 | E_2 | K | 7,264 | 5,362 | a | -4,62E-02 | |
| 15,6 | 5,826 | 5,845 | | | | 5,696 | | | |
| 18,5 | 6,137 | 6,107 | | | | 5,998 | | | |
| 21,0 | 6,366 | 6,300 | | | | 6,230 | | | |
| 24,8 | 6,606 | 6,530 | | | | 6,518 | | | |
| 29,4 | 6,846 | 6,749 | | | | 6,803 | | | |
| | | | | | Δ_q (%)=8,53 | | | | Δ_q (%)=2,58 |

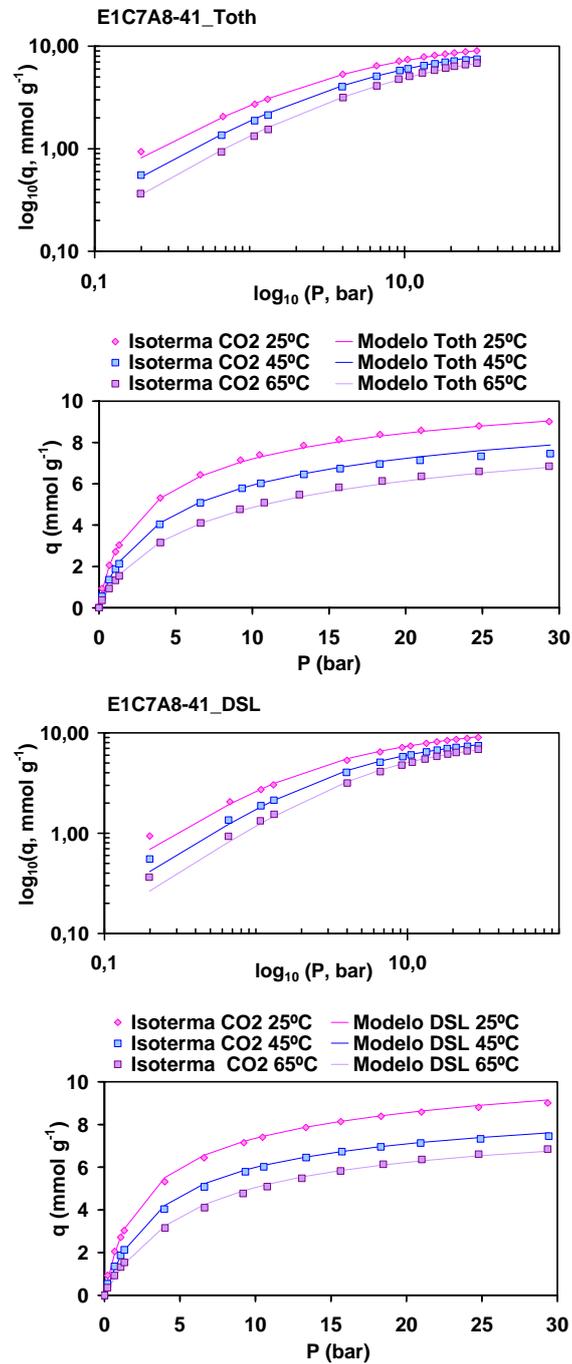


Figura 4.11. Isotermas de adsorción de CO₂ a 25, 45 y 65 °C de la muestra E1C7A8-41. Ajuste por el modelo de Toth (arriba), y el modelo Dual-Site Langmuir (abajo).

En los tres adsorbentes carbonosos, la pendiente de las isotermas de adsorción de CO₂ aumenta rápidamente a presiones bajas, sin embargo, la cantidad de CO₂ adsorbida tiende a un valor constante a presiones elevadas. No obstante, existen diferencias en la cantidad máxima de CO₂ adsorbida en el equilibrio en las tres muestras estudiadas. De esta manera, el carbón activado comercial BPL presenta un valor máximo de adsorción, a 25°C y 30 bar, de 8,04 mmol g⁻¹ (35,4 % en masa) que es inferior al obtenido para los carbones activados preparados a partir de resina fenol-formaldehído: 9,01 mmol g⁻¹ (39,6 %) para E1C7A8-41, y 9,89 mmol g⁻¹ (43,5 %) para CLA9-40. El adsorbente CLA9-40 presenta la adsorción máxima de CO₂ a 30 bar. Se pone de manifiesto que las muestras preparadas a partir de resinas fenol-formaldehído presentan una adsorción de CO₂ mayor que la del carbón activado comercial, Calgon BPL, lo cual está relacionado con las propiedades texturales de dichos adsorbentes (cf. Capítulo 3). Los valores elevados de adsorción de CO₂ a alta presión, y la sencillez del proceso de preparación de estos adsorbentes fenólicos, hace que dichos materiales sean particularmente interesantes para su aplicación en la separación de CO₂ en gases precombustión.

Respecto a los valores que adoptan determinados parámetros de ajuste de los modelos, se puede observar que los parámetros b y t de la ecuación de *Toth* disminuyen ligeramente con el aumento de la temperatura. Esto indica que cuanto mayor es la temperatura, menor es la afinidad de adsorción, y el sistema es ligeramente más heterogéneo debido a que t se aleja más de la unidad. En el caso de BPL, el parámetro t aumenta ligeramente con la temperatura, lo cual indica que el sistema se hace más homogéneo. De entre los adsorbentes evaluados, E1C7A8-41 es el que presenta un valor del coeficiente de afinidad, b , mayor, por lo tanto, es el adsorbente que posee una afinidad por la adsorción de CO₂ ligeramente superior al resto. Los valores del parámetro de heterogeneidad, t , pueden

oscilar entre 0 y 1, observándose que las tres muestras estudiadas presentan un valor de t intermedio, de aproximadamente 0,6.

En relación a los parámetros q_{s1} y q_{s2} del modelo *DSL*, se observa un comportamiento distinto en los tres adsorbentes. Así, el carbón activado, BPL, presenta un valor de q_{s1} muy bajo en comparación con q_{s2} . En el caso de CLA9-40, q_{s1} es inferior a q_{s2} , pero en menor medida. Y, por último, en el caso del adsorbente E1C7A8-41, la capacidad de adsorción hasta la saturación en el sitio 1 es superior a la del sitio de adsorción 2.

En general, el modelo de *Toth* ha proporcionado un ajuste mejor que el modelo *DSL* en la región de presiones bajas, mientras que a presiones altas, ambos modelos exhiben un buen ajuste. Se puede concluir que ambos modelos son adecuados para realizar el ajuste de las isothermas de adsorción de CO₂ experimentales. Por tanto, los parámetros determinados para cada modelo podrán ser utilizados en la estimación del comportamiento de los adsorbentes en sistemas dinámicos (*curvas de ruptura*).

4.2.2.3. Calores isostéricos de adsorción de CO₂

El calor isostérico de adsorción es un parámetro importante en la separación de gases mediante adsorción física, que permite caracterizar las interacciones que tienen lugar entre el adsorbato y el adsorbente. El grado de interacción gas-sólido en los adsorbentes microporosos es fundamental para entender el equilibrio de adsorción. El calor de adsorción es un parámetro relevante para el diseño de procesos de adsorción, ya que el aumento de temperatura del adsorbente como consecuencia del calor desprendido durante la adsorción, influye tanto en el equilibrio como en la cinética de adsorción y, por ende, en la eficacia de la separación [SIRCAR, 2002; YUFENG, 2004; ZHU, 2000].

Se han determinado los calores isostéricos de adsorción a niveles de adsorción de CO₂ iguales a cero (ΔH^0), es decir, cuando las interacciones

adsorbato-adsorbato son insignificantes, y las moléculas de adsorbato (CO₂) se adsorben en los sitios con mayor afinidad.

Se han estimado los calores isostéricos de adsorción de los adsorbentes BPL, CLA9-40 y E1C7A8-41, en el intervalo de presiones evaluadas por las isothermas de adsorción de CO₂ (de 0 a 30 bar), a partir de los parámetros del modelo *DSL*, ajustado a las isothermas de adsorción experimentales en el intervalo de temperaturas de 25 a 65 °C. De esta manera, se ha aplicado la ecuación del modelo *DSL* (Ecuación 4.8) a la siguiente expresión para el cálculo del calor isostérico de adsorción de CO₂, ΔH [PAN, 1998b]:

$$\Delta H = -\frac{RT^2}{P} \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_P \bigg/ \left(\frac{\partial q}{\partial P} \right)_T \quad (4.13)$$

y finalmente ΔH toma la forma siguiente:

$$\Delta H = \frac{\frac{R E_1 q_{s1} b_1}{(1 + b_1 P)^2} + \frac{R E_2 q_{s2} b_2}{(1 + b_2 P)^2}}{\frac{q_{s1} b_1}{(1 + b_1 P)^2} + \frac{q_{s2} b_2}{(1 + b_2 P)^2}} \quad (4.14)$$

Además, se ha calculado el valor de ΔH a partir de la aplicación del modelo dependiente de la temperatura de *Toth*, a la ecuación de *van't Hoff*:

$$-\frac{\Delta H}{RT^2} = \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_q \quad (4.15)$$

Se ha obtenido la siguiente expresión para calcular el calor isostérico de adsorción a partir del modelo de *Toth* [DO, 1998]:

$$-\Delta H = Q - \frac{1}{t} (aRT_0) \left\{ \ln(bP) - [1 + (bP)^t] \ln \left[\frac{bP}{(1 + (bP)^t)^{1/t}} \right] \right\} \quad (4.16)$$

En este caso, al igual que para el cálculo de ΔH a partir del modelo *DSL*, se ha determinado el calor isostérico de adsorción a 25 °C, tomando la temperatura de 45 °C como valor de T_0 en la Ecuación 4.16, que ha sido la temperatura de referencia utilizada en los ajustes del modelo de *Toth* a las isothermas.

La Tabla 4.9 muestra los valores de ΔH a 25 °C para un grado de cobertura de la superficie igual a cero, calculados mediante los modelos *DSL* y *Toth* (Ecuaciones 4.14 y 4.16, respectivamente).

Tabla 4.9. Calores isostéricos de adsorción de CO₂ determinados a 25 °C para un grado de cobertura de la superficie igual a cero

| Adsorbente | ΔH_{DSL}^0 (kJ mol ⁻¹) | ΔH_{Toth}^0 (kJ mol ⁻¹) |
|------------|--|---|
| E1C7A8-41 | 21,73 | 17,60 |
| CLA9-40 | 17,32 | 17,01 |
| BPL | 25,16 | 19,00 |

En la tabla se observa que el método de cálculo del calor isostérico de adsorción por la ecuación de *Toth* presenta una estimación a la baja, en comparación con los valores de ΔH obtenidos con *DSL*. En cualquier caso, la tendencia es similar, siendo el carbón activado BPL, el adsorbente que presenta el valor mayor de ΔH , seguido de E1C7A8-41 y CLA9-40. Puesto que los adsorbentes estudiados son mayoritariamente microporosos, las diferencias observadas pueden ser debidas a la distribución de tamaños de microporos. Cuanto más estrecha sea la microporosidad, mayor será el calor de adsorción. Así, por ejemplo, E1C7A8-41 presenta un tamaño medio de microporo de 1,15 nm, menor que el de la muestra CLA9-40, 1,45 nm. Los valores del calor isostérico de adsorción de CO₂ para las tres muestras estudiadas, se corresponden con los determinados experimentalmente para carbones activados (cf. Tabla 6.4).

La Figura 4.12 muestra la evolución de los calores isostéricos de adsorción de CO₂, calculados a partir de ambos métodos, en función de la cantidad de CO₂ adsorbida (mmol g⁻¹).

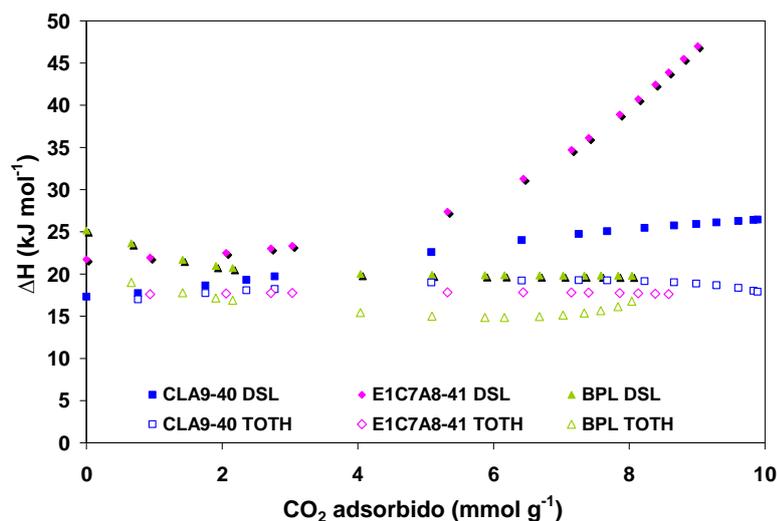


Figura 4.12. Evolución del calor isostérico de adsorción de CO₂ con la cantidad de CO₂ adsorbida para los carbones activados CLA9-40, E1C7A8-41 y BPL.

La evolución del valor del calor isostérico de adsorción de CO₂ con respecto al volumen de adsorbato retenido en superficie, es distinta para cada adsorbente. En el caso del carbón activado BPL, se observa cierta disminución del valor de ΔH con el grado de cobertura de la superficie, mientras que para CLA9-40 y E1C7A8-41 la tendencia es opuesta. Cabe destacar, asimismo, que en el caso de E1C7A8-41, no existe acuerdo entre los dos modelos, *DSL* y *Toth*. El modelo *DSL* plantea un aumento significativo del calor isostérico para cantidades de CO₂ adsorbidas en E1C7A8-41 superiores a 5 mmol g⁻¹. La variación del calor isostérico de adsorción con la cantidad de CO₂ adsorbida, es indicativa de superficies energéticamente heterogéneas. Esta heterogeneidad es el factor principal que determina la selectividad de un adsorbente para una especie en particular, en

función de la temperatura, presión y composición de la mezcla gaseosa [PAN,1998a].

4.3. INFLUENCIA DE LAS CARACTERÍSTICAS TEXTURALES SOBRE LA CAPACIDAD DE CAPTURA DE CO₂

En este Apartado se tratará de correlacionar la capacidad de adsorción de CO₂ a presión atmosférica y a 30 bar, con las características texturales de los adsorbentes preparados en este trabajo.

La Figura 4.13 muestra la relación existente entre el volumen total de microporos, calculado a partir de las isothermas de adsorción de N₂ (cf. Apartado 3.2.2.1), y la captura de CO₂ a 25 °C, y a presión atmosférica y 30 bar. Se puede observar que existe una tendencia ascendente en los valores de captura de CO₂, a medida que el volumen total de microporos, W_{0,N_2} , aumenta. Esto ocurre tanto a presión atmosférica como a 30 bar. Debido a que las muestras son fundamentalmente microporosas, y que la mayor parte presentan volúmenes totales de poros (V_p) que se asemejan al de microporos (W_{0,N_2}), esta tendencia se repite con V_p .

En la Figura 4.13 se pueden distinguir tres zonas: la primera, relativa a los valores más bajos de W_{0,N_2} , en la que aparecen la mayoría de las muestras carbonizadas. La segunda zona, se corresponde con valores de W_{0,N_2} intermedios, y coincide con las muestras activadas hasta aproximadamente el 20 % de burn-off, y la tercera zona, en la que aparecen, fundamentalmente, las muestras activadas hasta porcentajes de burn-off cercanos al 40 %.

Las muestras CLA9-40 y E1C7A8-41 presentan el mismo W_{0,N_2} , que además es el más elevado de todas las muestras representadas. Sin embargo, presentan valores de captura de CO₂ diferentes, tanto a presión atmosférica como a presión elevada. Las características texturales de ambas muestras son

prácticamente idénticas, a excepción del tamaño medio de microporo calculado a partir de las isothermas de adsorción de N_2 . Dicho parámetro, L_{0,N_2} , es mayor en CLA9-40 (1,45 nm) que en E1C7A8-41 (1,15 nm). Parece por tanto, que a presión elevada, a igualdad de volumen de microporos, un valor mayor del tamaño medio de microporo influiría positivamente en la capacidad de adsorción de CO_2 .

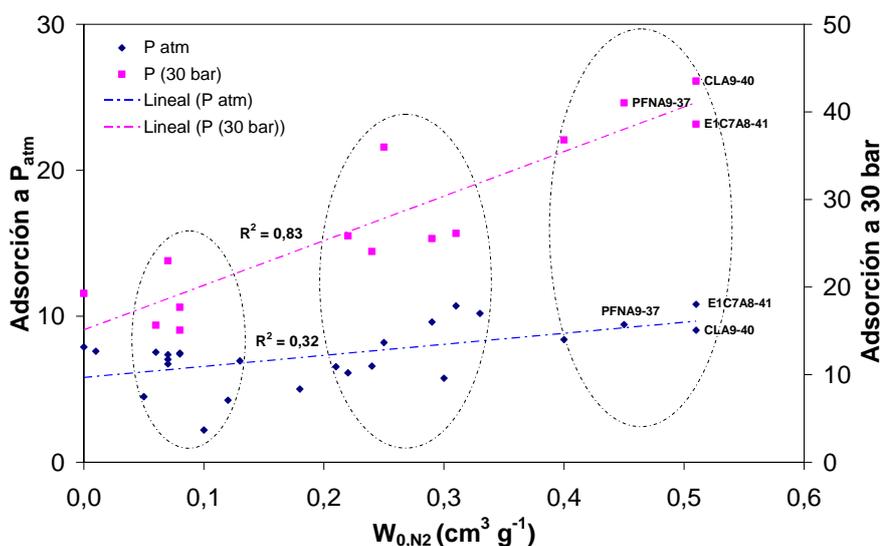


Figura 4.13. Correlación entre el volumen total de microporos de N_2 , y la capacidad de adsorción a presión atmosférica y a 30 bar.

De la Figura 4.13 se puede deducir que la capacidad de adsorción de CO_2 a presión elevada está estrechamente ligada al valor de W_{0,N_2} . Ello se corrobora por la dispersión menor mostrada por los valores de captura de CO_2 a 30 bar ($R^2 = 0,83$).

En la Figura 4.14 se muestran los valores de captura de CO_2 en función del parámetro W_{0,CO_2} , calculado a partir de las isothermas de adsorción de CO_2 a $0^\circ C$ (cf. Apartado 3.2.2.2). De este modo, se obtendrá información acerca de la influencia del volumen de microporos más estrechos, sobre la capacidad de adsorción de CO_2 de las muestras.

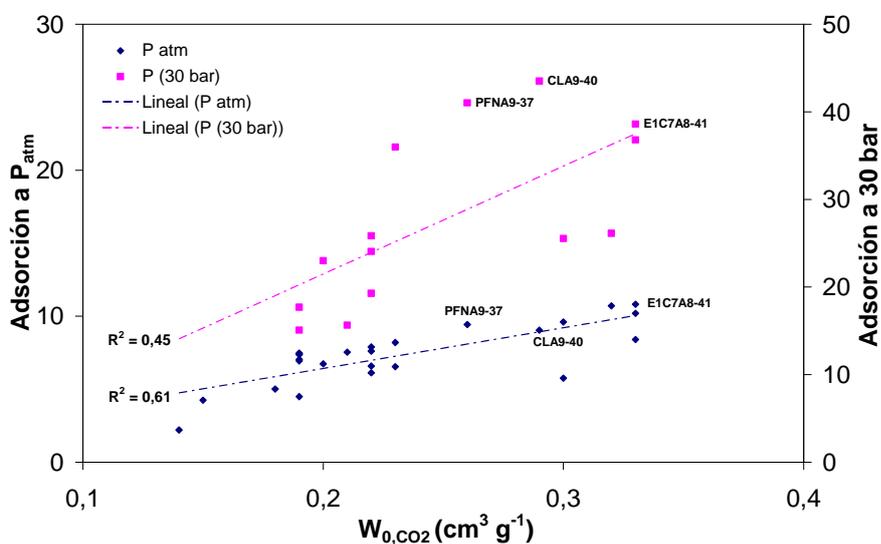


Figura 4.14. Correlación entre el volumen de microporos de CO₂, y la capacidad de adsorción a presión atmosférica y a 30 bar.

En este caso, la dispersión mostrada por los valores de captura de CO₂ a 30 bar es mayor ($R^2 = 0,45$). Se deduce, por tanto, que el volumen de microporos estrechos, W_{0,CO_2} , influye considerablemente en la capacidad de adsorción de CO₂ a presión atmosférica.

Además de estos parámetros se estudió también la influencia del volumen de mesoporos, calculado mediante el método DFT. Sin embargo, no se encontró correlación alguna con la capacidad de adsorción de CO₂, a presión atmosférica ó a presión elevada.

Por lo tanto, extrayendo las conclusiones más importantes de este estudio, se puede decir que:

- A presión atmosférica, la variable más influyente sobre la capacidad de adsorción de CO₂ de los adsorbentes, es el volumen de microporos, fundamentalmente los microporos menores de 0,7 nm. Este resultado experimental está en concordancia con el encontrado por otros autores, que

establecen un tamaño de poro óptimo menor o igual a 1 nm para la adsorción de CO₂ a presión atmosférica [MAROTO-VALER, 2005; MARTÍN-MARTÍNEZ, 1995].

- A presiones de 30 bar, volúmenes elevados de microporos estrechos, W_{0,CO_2} , no parecen tener influencia sobre la capacidad de adsorción de CO₂. Los parámetros texturales que más influyen en estas condiciones son el volumen total de poros, V_p , y el volumen de microporos, W_{0,N_2} , que como ya se ha indicado anteriormente, están estrechamente relacionados al tratarse de muestras fundamentalmente microporosas.
- A igualdad de volumen de microporos, el tamaño de éstos determina la mayor o menor capacidad de adsorción de CO₂, tanto a presión atmosférica como a presión elevada.

5. PROCESOS CÍCLICOS DE ADSORCIÓN DE CO₂

5.1. INTRODUCCIÓN

Todo proceso de separación basado en la adsorción consta de dos etapas fundamentales: *adsorción*, en la que una especie gaseosa es adsorbida de forma preferente por el adsorbente, y *regeneración o desorción*, en la que el sólido adsorbente es regenerado para ser usado nuevamente. Durante la etapa de adsorción, la fase gaseosa se empobrece en la especie que experimenta adsorción preferencial. El producto final resultante tras la separación, recibe el nombre de *refinado*. Por otro lado, el producto obtenido en la etapa de desorción está enriquecido en la especie que se adsorbe preferentemente (adsorbato fuerte), y recibe el nombre de *extracto* [RUTHVEN, 1994].

Un proceso de separación mediante adsorción viene determinado por la termodinámica y/o la cinética. La mayoría de los procesos están controlados por el equilibrio de adsorción. Incluso en los procesos basados en el equilibrio, la resistencia a la transferencia de materia reduce el rendimiento, en comparación con el caso ideal predicho por el equilibrio.

En un proceso controlado por el equilibrio, la selectividad dependerá de la afinidad relativa del adsorbente por los distintos adsorbatos a separar. Por tanto, la elección de un adsorbente adecuado será un factor fundamental para el éxito de la separación.

5.1.1. DINÁMICA DE ADSORCIÓN EN LECHO FIJO

En un proceso de adsorción en lecho fijo, la concentración de adsorbato en la fase fluida y en la fase sólida, varía con el tiempo y la posición en el lecho. Al principio, la mayor parte de la transferencia de materia tiene lugar cerca de la entrada del lecho, donde la alimentación se pone en contacto con el adsorbente fresco. Si el lecho está completamente regenerado (*lecho fresco*), la concentración de adsorbato en la fase fluida

disminuirá exponencialmente a lo largo del lecho, siendo nula a la salida del mismo. A medida que pasa el tiempo, el sólido situado en la parte superior del lecho se va saturando, y la zona en la que tiene lugar la transferencia de materia se va desplazando en el sentido del flujo. Con el tiempo, todo el sólido se satura y la zona de transferencia de materia alcanza la salida del lecho; en este momento, la concentración de adsorbato a la salida del lecho será la misma que en la alimentación. Si se representa en una gráfica la relación de concentraciones entre el efluente y la alimentación (C/C_0) frente al tiempo, se obtiene una curva en forma de S denominada *curva de ruptura* (Figura 5.1).

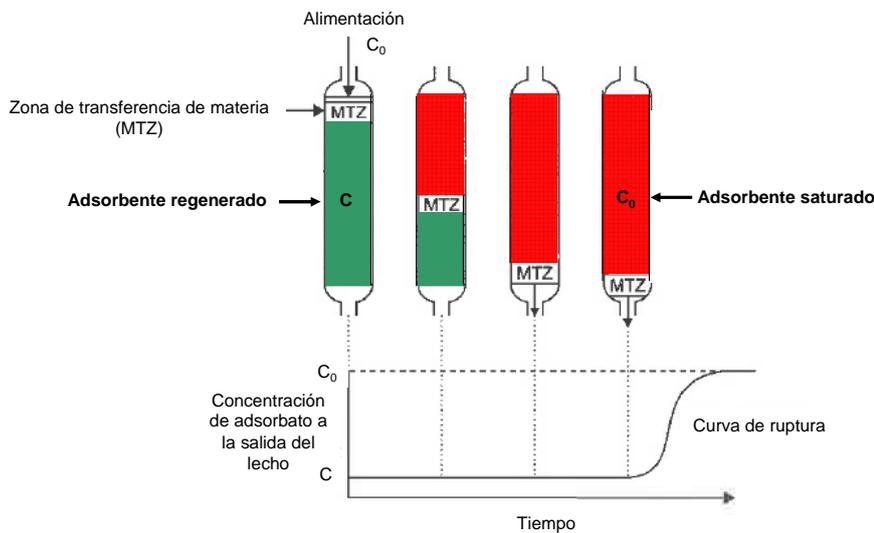


Figura 5.1. Movimiento de la zona de transferencia de materia a través de un lecho lleno de adsorbente y curva de ruptura asociada.

El término *curva de ruptura* hace referencia a la respuesta del lecho regenerado, a una alimentación de composición constante. La concentración de adsorbato en el flujo de salida es función del tiempo, y es el resultado del movimiento del frente de concentración a lo largo del lecho. El *tiempo de ruptura* dependerá del equilibrio, de la resistencia a la transferencia de materia, y del tiempo de residencia de la alimentación en el lecho.

La *forma de la curva de ruptura* está directamente relacionada con la extensión de la zona de transferencia de materia. Una curva de pendiente muy pronunciada indica una zona de transferencia de materia muy estrecha, comparada con la longitud del lecho, lo cual es muy positivo ya que indica que existe un buen coeficiente de transferencia de materia, y los experimentos cíclicos no se van a ver limitados por dicha variable. Sin embargo, una curva muy prolongada, indica una zona de transferencia de materia muy ancha respecto a la longitud del lecho, en la que existe una resistencia a la transferencia de materia, o la cinética es más lenta, con lo que un proceso cíclico de adsorción se vería ralentizado por dicho factor. En el caso ideal de que no existiese resistencia a la transferencia de materia, la curva de ruptura sería una función escalón entre cero y uno [MCCABE, 2005].

Una anchura mayor de la *zona de transferencia de materia* indica que cuando se alcance el tiempo de ruptura, permanecerá sin utilizar una longitud mayor del lecho. Por tanto, es deseable disponer de un lecho con una zona de transferencia de materia lo más estrecha posible, que se traduce en una curva de ruptura con una pendiente pronunciada. La anchura de la zona de transferencia de materia dependerá del coeficiente de transferencia de materia, de la velocidad de flujo y del equilibrio.

El *tiempo de residencia* en un lecho viene dado por la relación entre el volumen del lecho y el flujo volumétrico de alimentación. Dicho tiempo se puede aumentar reduciendo el caudal de alimentación, aumentando el volumen del lecho, o modificando la presión de alimentación. La elección del tiempo de residencia es clave en los procesos de adsorción, ya que si el tiempo resulta demasiado corto, no habrá adsorción significativa.

En este trabajo la duración de las etapas de adsorción y desorción para los experimentos cíclicos de adsorción, se ha establecido en base al

tiempo de ruptura o tiempo para el que se alcanza la saturación del lecho en los experimentos de adsorción. Se ha tomado como tiempo de etapa un valor ligeramente inferior al tiempo de ruptura, con objeto de alcanzar la adsorción máxima sin llegar a la saturación del lecho. Asimismo, en los experimentos cíclicos se ha fijado la misma duración para las etapas de adsorción y desorción.

5.1.2. PROCESOS CÍCLICOS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN

En un proceso cíclico de adsorción-desorción la regeneración del adsorbente puede realizarse disminuyendo la presión total del sistema, proceso comúnmente conocido como *PSA*, acrónimo inglés procedente de *Pressure Swing Adsorption*, o aumentando la temperatura del lecho, proceso denominado *TSA*, del término inglés *Temperature Swing Adsorption*. Cuando en la desorción se realizan simultáneamente el aumento de temperatura, y la bajada de presión, el proceso se denomina *PTSA*. Los resultados presentados en este capítulo se han obtenido a partir de experimentos *PTSA*.

La *capacidad máxima* de un lecho de adsorción viene determinada por las condiciones (presión y temperatura) seleccionadas para llevar a cabo la adsorción y la regeneración, tal y como se esquematiza en la Figura 5.2. En condiciones de equilibrio, como las que representan las isotermas de adsorción de la figura, fijadas una presión y temperatura para la etapa de adsorción, la capacidad de adsorción del lecho será tanto mayor cuanto más intensiva sea la regeneración ($q' > q$). Sin embargo, en un proceso industrial, la etapa de adsorción se detiene, por lo general, antes de que el lecho esté totalmente saturado, y la etapa de desorción se detiene antes de que el lecho se regenere por completo. Se denomina entonces *capacidad de trabajo* a la diferencia entre la cantidad adsorbida en las etapas de adsorción y regeneración, referida al adsorbato que presenta adsorción preferencial.

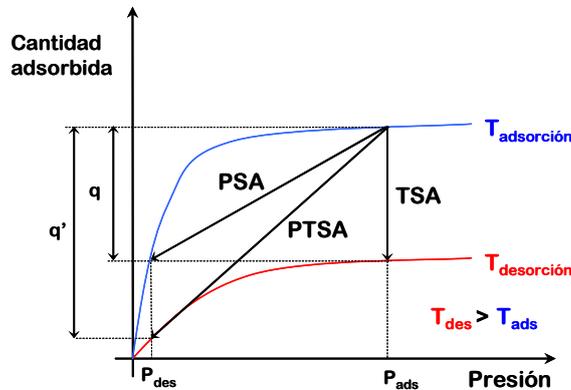


Figura 5.2. Esquema de una operación de separación mediante adsorción con cambio de presión (PSA), con cambio de temperatura (TSA), o bien mediante una combinación de ambas (PTSA).

Los procesos cíclicos de adsorción TSA fueron los primeros en ser utilizados a escala industrial. En ellos la regeneración se realiza, generalmente, utilizando una corriente de gas precalentada, que puede ser la propia alimentación, o bien una fracción del refinado, aire, etc. La etapa de regeneración incluye el tiempo necesario para calentar, desorber, y enfriar el lecho. En general, los procesos TSA se llevan a cabo con dos lechos, con tiempos de adsorción y desorción similares, dando lugar a tiempos de ciclo muy largos (del orden de horas a días) [RUTHVEN, 1994; YANG, 1997]. Los ciclos TSA se utilizan con preferencia sobre los PSA, en aquellos procesos en los que el adsorbato resulta fuertemente adsorbido por el adsorbente, y cuando el adsorbato está presente en concentraciones bajas (procesos de purificación). Por ejemplo, se utilizan procesos TSA para eliminar impurezas del aire en unidades de pre-purificación y para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COV).

Los procesos PSA presentan una ventaja fundamental sobre los TSA, y es que la presión del lecho puede ser modificada con mucha mayor rapidez de lo que puede ser modificada su temperatura. Sin embargo, la

energía mecánica conlleva, en general, un coste mayor que la térmica. En un proceso PSA, el componente mayoritario de los costes de operación es la energía mecánica necesaria para comprimir o evacuar los gases de proceso. Por este motivo, la tecnología PSA está especialmente indicada en el caso de disponer de una alimentación a presión elevada, como es el caso de los gases procedentes de gasificación a presión, a los que se pretende aplicar los adsorbentes preparados en este trabajo.

Cuando la oscilación de presión tiene lugar entre la presión atmosférica y vacío, a pesar de ser un caso particular de un proceso PSA, se emplea el término *VSA (Vacuum Swing Adsorption)*. Las primeras patentes relacionadas con procesos PSA datan de los años 30, y la regeneración mediante vacío fue originalmente propuesta en 1.957. Las principales aplicaciones comerciales de los procesos PSA son la separación de aire para la obtención de oxígeno y nitrógeno, operaciones de deshumidificación de aire, y la purificación de hidrógeno [RUTHVEN , 1994].

5.1.3. PROCESOS PSA PARA PURIFICACIÓN DE H₂

Mediante un proceso PSA es posible obtener hidrógeno de alta pureza, y a un coste comparable al de la purificación por lavado húmedo. En los años 80 comenzaron a construirse plantas de producción de H₂, que incorporaban unidades PSA como proceso principal para la purificación de hidrógeno. Así, se eliminaba la unidad de lavado de CO₂, el reactor *shift* de baja temperatura y el metanador. Los lechos adsorbentes de las plantas PSA para purificación de hidrógeno modernas constan, generalmente, de tres o cuatro tipos de adsorbentes dispuestos en capas: gel de sílice y alúmina para eliminar vapor de agua, carbón activado para adsorber CO₂ y CH₄, y zeolita 5A para retener CH₄, CO y N₂. Dependiendo del volumen a tratar, se pueden requerir entre 4 y 16 torres de adsorción que operen en tándem en etapas de adsorción, despresurización (co y contra-corriente), purga y represurización.

La recuperación de hidrógeno dependerá de la pureza deseada, pero suele oscilar entre el 60 y el 90 %. Las plantas PSA se aplican, generalmente, para obtener hidrógeno de alta pureza (> 99,9999 % vol).

Dependiendo del tamaño o la capacidad de la planta, se pueden distinguir dos configuraciones de procesos PSA para purificación de H₂ más comunes. Para capacidades de producción de H₂ inferiores a 0,4 Mm³ (c.n.) día⁻¹ se aplica una configuración de tres o cuatro lechos basada en la patente de Batta [BATTA, 1971], mientras que para producciones mayores, el proceso *Polybed* de Union Carbide, basado en la patente de Fuderer y Rudelstorfer [FUDERER, 1976] ha demostrado ser más económico. En la Tabla 5.1 se muestra un listado de compañías licenciadoras de plantas PSA para producción de H₂. Se indican, asimismo, el número de plantas existentes en operación [RITTER, 2007].

Tabla 5.1. Compañías licenciadoras de plantas PSA para purificación de H₂

| Compañía licenciadora | Tecnología | Nº de plantas |
|-----------------------|-----------------|---------------|
| Linde AG | SR-WGS(HT)-PSA | 250 |
| Technip | SR-WGS(HT)-PSA | 220 |
| Uhde | SR-WGS(HT)-PSA | 56 |
| Haldor Topsøe | SR-WGS(HT)-PSA | 21 |
| UOP LLC | PSA (Polybed) | 700 |
| Howe-Baker engineers | SR-WGS(HT)-PSA | 170 |
| Foster Wheeler | SR-WGS(HT)-PSA | 100 |
| Lurgi Oel-Gas-Chemie | SR-WGS(HT)-PSA | 105 |
| Haldor Topsøe | Methanol SR-PSA | 10 |
| Air Products | PSA (PRISM) | 270 |

SR = steam reforming (reformado con vapor); WGS = water-gas shift (desplazamiento de gas de agua), HT = high temperature (alta temperatura)

5.2. PARTE EXPERIMENTAL

En capítulos anteriores se ha evaluado la idoneidad de diversos materiales como adsorbentes de CO₂, mediante la obtención de su capacidad de adsorción de CO₂ en termobalanza, utilizando una corriente de CO₂ puro. Esto ha permitido identificar las muestras con mayor potencial como adsorbentes de CO₂. Sin embargo, para estudiar su eficacia en una operación de separación de gases precombustión, es necesario evaluar su capacidad de adsorción de CO₂ en mezclas gaseosas, y su rendimiento después de haber experimentado toda una serie de ciclos de adsorción-desorción. En este caso, se ha trabajado con mezclas ternarias de CO₂, H₂ y N₂ a presión, como alimentación a un lecho de adsorción, que permite la operación en continuo, mediante la realización de múltiples ciclos de adsorción y desorción.

Además, el paso de escala de una operación de adsorción requiere, en primer lugar, la obtención de datos experimentales mediante la realización de experimentos en continuo a escala de laboratorio, operando con la misma velocidad superficial y el mismo tamaño de partícula que a escala real [MCCABE , 2005].

5.2.1. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL Y PROCEDIMIENTOS DE CÁLCULO

Los experimentos cíclicos de adsorción-desorción de CO₂ han sido llevados a cabo en un dispositivo experimental diseñado por nuestro grupo de investigación, cuyo esquema se muestra en la Figura 5.3.

El lecho de adsorción lo compone un reactor de acero inoxidable, de 9,12 mm de diámetro interno y 203 mm de altura, colocado en posición vertical. En su interior se encuentra una placa porosa de 20 micras de luz de malla, sobre la que se coloca el lecho de adsorbente. La alimentación se introduce por la parte superior del reactor y la salida de gases tiene lugar por

su parte inferior. El reactor está diseñado para soportar presiones de hasta 230 bar y temperaturas de hasta 300 °C.

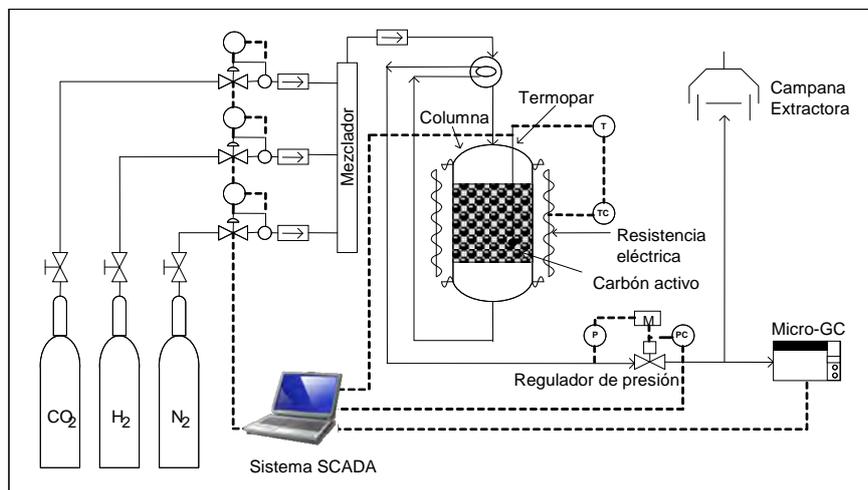


Figura 5.3. Esquema del dispositivo experimental utilizado para la evaluación de los adsorbentes seleccionados, en operaciones cíclicas de adsorción.

El seguimiento de la temperatura del sólido durante el proceso se realiza con un termopar tipo K, de Inconel, de 300 mm de longitud, embebido en el lecho a una altura de 45 mm por encima de la placa porosa (cerca de la salida del lecho). Dichas medidas de temperatura presentan un error de $\pm 1,5$ °C. La temperatura del sólido se controla mediante la acción de un controlador PID con dos salidas de control; la primera salida regula la potencia de una resistencia eléctrica de 800 W que se encuentra arrollada alrededor del reactor, y la segunda, acciona una electroválvula que permite el paso de una corriente de aire comprimido.

La presión del lecho se regula con la ayuda de un transductor de presión, que actúa sobre una válvula de aguja de microcaudal de alta precisión, situada aguas abajo del reactor. Dicho regulador de presión presenta una repetibilidad de 0,5 %, que se mantiene constante en el intervalo de presiones de 0 a 40 bar.

La corriente de alimentación del proceso consiste en tres líneas gaseosas, cuyo caudal se regula mediante controladores de flujo másico (CFM), de la firma Bronkhorst High-Tech, con flujos de 1 a 200 mL min⁻¹ en condiciones normales. Dichos controladores de flujo másico tienen una precisión constante del 1 % en todo el intervalo de flujo en el que opera cada controlador, y una repetibilidad de 0,1 %. Una de las líneas se usa para alimentar un gas inerte, N₂, y las otras dos líneas alimentan CO₂ y H₂. La fracción molar de cada gas está relacionada con las concentraciones representativas de una corriente de gases precombustión. Las tres corrientes alimentan un distribuidor helicoidal que asegura una mezcla adecuada de todos los gases antes de la entrada al lecho. Los elementos anteriormente descritos se controlan desde un ordenador al cual están conectados mediante un sistema SCADA (*Supervisory Control and Data Acquisition*).

El sistema está equipado con un micro-cromatógrafo de dos canales de la firma Varian, modelo CP-4900, que permite un análisis semicontinuo de los gases de salida. El cromatógrafo consta de una columna de tamiz molecular de 5 Å, que se emplea para medir la concentración de H₂ y N₂, y una columna Hayesep A, que permite el seguimiento de la concentración de CO₂ en los gases de salida, durante los experimentos de captura de CO₂. El calibrado para el análisis cuantitativo se ha realizado mediante el empleo de mezclas patrón con distintas concentraciones de CO₂, N₂ y H₂.

Como material del lecho de adsorción se han empleado cuatro carbones activados, tres de ellos preparados a partir de resinas fenol-formaldehído, E1C7A8-41, PFNA9-37 y CLA9-40, y el carbón activado comercial, Calgon BPL, utilizado como referencia. Las propiedades químicas y texturales de los adsorbentes se han detallado en el Capítulo 3.

La cantidad específica de CO₂ adsorbida en unas condiciones determinadas de temperatura y presión parcial de CO₂, se puede calcular aplicando el siguiente balance de materia al lecho:

$$q_{CO_2} = \frac{1}{m_{adsorbente}} \left[\int_0^t (F_{CO_2,E} - F_{CO_2,S}) dt - \frac{y_{CO_2,E} P_b \varepsilon_T V_b}{ZRT_b} - \frac{y_{CO_2,E} P_b V_d}{ZRT_b} \right] \quad (5.1)$$

donde q_{CO_2} es la capacidad específica de adsorción de CO₂ del adsorbente, $m_{adsorbente}$ es la masa de adsorbente en el lecho, $F_{CO_2,E}$ y $F_{CO_2,S}$ se refieren al flujo molar de CO₂ a la entrada y a la salida del lecho, respectivamente, t es el tiempo de la etapa de adsorción durante el que se alimenta la mezcla gaseosa, $y_{CO_2,E}$ es la fracción molar de CO₂ en la corriente de alimentación, P_b y T_b son la presión y la temperatura del lecho en el equilibrio, ε_T es la porosidad total del lecho, V_b es el volumen del lecho, V_d es el volumen muerto del lecho, Z es el factor de compresibilidad del CO₂ a P_b y T_b , y R es la constante universal de los gases.

En los experimentos para la determinación de las curvas de ruptura, t es el tiempo necesario para el que el lecho esté completamente saturado (t_s), y al alcanzar la saturación, la concentración de CO₂ a la salida del lecho es igual a la concentración de CO₂ a la entrada, $y_{CO_2,S} = y_{CO_2,E}$.

La porosidad total en el lecho, ε_T , se calcula mediante la siguiente ecuación [BECNEL, 2002]:

$$\varepsilon_T = \varepsilon_b + (1 - \varepsilon_b) \varepsilon_p \quad (5.2)$$

donde ε_b es la porosidad del lecho y ε_p es la porosidad de la partícula. El valor de ε_p se determina mediante la siguiente relación:

$$\varepsilon_p = 1 - \left(\frac{\rho_p}{\rho_r} \right) \quad (5.3)$$

donde ρ_p es la densidad aparente que ha sido determinada experimentalmente mediante picnometría de mercurio, y ρ_r es la densidad real, determinada mediante picnometría de helio.

La porosidad del lecho, ε_b , se ha calculado utilizando la siguiente expresión:

$$\varepsilon_b = 1 - \left(\frac{m_{adsorbente}}{\rho_p \cdot V_b} \right) \quad (5.4)$$

donde V_b (volumen del lecho) ha sido calculado mediante la expresión general del volumen de un cilindro (Ec. 5.5), pero teniendo en cuenta que se ha tomado como altura de lecho, el valor medido para cada adsorbente al final de los experimentos, h_f .

$$V_b = \pi r^2 h_f \quad (5.5)$$

Por lo tanto, la densidad del lecho, ρ_b (relación entre la masa de adsorbente y el volumen de lecho) varía en función de la masa de adsorbente introducido en la columna, y de la altura del lecho correspondiente.

En la Ecuación 5.1 el término A representa el número total de moles de CO_2 retenidos en el lecho en cada ciclo de adsorción, y puede ser calculado mediante un método gráfico, que utiliza las curvas de evolución de la concentración de CO_2 a la salida frente al tiempo. Esta metodología simplifica los cálculos de la masa total de CO_2 retenida por la columna, como un porcentaje de la cantidad de CO_2 alimentada (relación entre el área correspondiente a la cantidad de CO_2 retenida, con respecto al área total correspondiente a la cantidad de CO_2 alimentada en cada ciclo) [KONDURU, 2007]. Los términos B y C son factores de corrección, y se

corresponden con la cantidad de CO₂ acumulada en los huecos inter e intraparticulares y en el volumen muerto del lecho, respectivamente. El volumen muerto del lecho, V_d , se ha obtenido a partir de la diferencia entre la altura total de la columna y la altura del lecho de adsorbente.

El procedimiento utilizado para el cálculo del término A de la Ecuación 5.1 se esquematiza en la Figura 5.4. En esta figura se muestran las áreas en las que se divide una curva de evolución de la concentración de CO₂ frente al tiempo para realizar los cálculos.

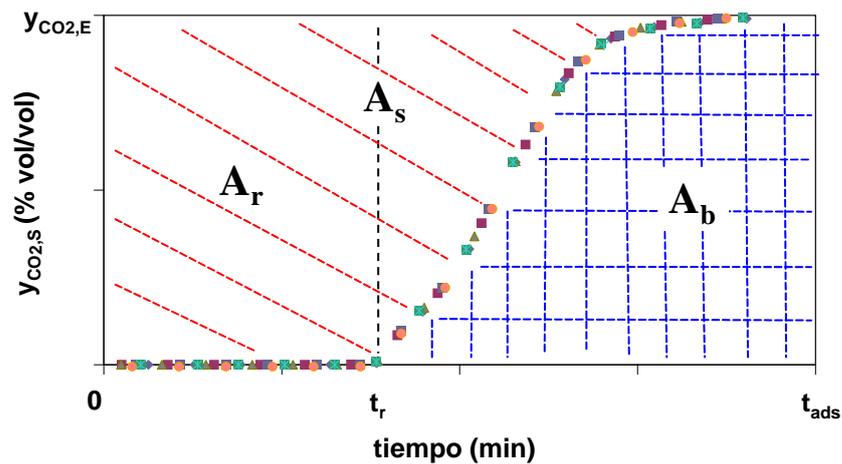


Figura 5.4. Áreas en las que se divide una curva de evolución de la concentración de CO₂ frente al tiempo para el cálculo del término A de la Ecuación 5.1.

El área total, A_{total} , es la suma de las áreas por encima y por debajo de la curva de CO₂, y se corresponde con la siguiente expresión:

$$A_{total} = y_{CO_2,E} \cdot t_{ads} = A_s + A_b \quad (5.6)$$

El área total se calcula multiplicando $y_{CO_2,E}$, que es la concentración de CO₂ en la alimentación durante la etapa de adsorción (% vol/vol), por el tiempo total de la etapa de adsorción (t_{ads} , min). El área bajo la curva,

A_b (% vol/vol-min), se corresponde con el CO_2 no adsorbido que abandona el lecho durante la etapa de adsorción. El área sobre la curva, A_s , se corresponde con el CO_2 retenido en el lecho adsorbente durante la etapa de adsorción:

$$A_s = A_{total} - A_b \quad (5.7)$$

El cálculo de la masa total de CO_2 que se alimenta al lecho en cada ciclo, se puede determinar de la siguiente manera:

$$m_{total\ CO_2} = F_{CO_2,E} \cdot t_{ads} \cdot P_{m,CO_2} \quad (5.8)$$

donde $F_{CO_2,E}$ es el flujo molar de CO_2 alimentado ($\text{mol CO}_2 \text{ min}^{-1}$), y P_{m,CO_2} es la masa molecular del CO_2 (44 g mol^{-1}).

La masa de CO_2 que queda retenida, m_{CO_2} , se calcula a partir de la relación entre el área sobre la curva con respecto al área total, multiplicada por la masa total de CO_2 que se alimenta al lecho (Ecuación 5.8):

$$m_{CO_2} = \left(\frac{A_s}{A_{total}} \right) \times m_{total\ CO_2} \quad (\text{Término A}) \quad (5.9)$$

De forma que la capacidad de adsorción de CO_2 del lecho, q_{CO_2} , se determina mediante la relación:

$$q_{CO_2} = \frac{1}{m_{adsorbente}} (\bar{m}_{CO_2} - \text{Término B} - \text{Término C}) \quad (5.10)$$

El valor de \bar{m}_{CO_2} se calcula como la media de las cantidades de CO_2 retenidas durante la etapa de adsorción, de los ciclos de adsorción-desorción llevados a cabo en cada experimento. Hay que tener en cuenta que \bar{m}_{CO_2} se corresponde con la masa de CO_2 retenida en el lecho, por lo que para realizar una estimación de la capacidad real de adsorción de CO_2 del material adsorbente durante el proceso cíclico, q_{CO_2} , es necesario descontar la masa de CO_2 retenida en los huecos inter e intraparticulares del adsorbente, y en el volumen muerto del lecho (términos B y C de la Ecuación 5.1).

En este trabajo, utilizando el dispositivo experimental descrito, se han llevado a cabo experimentos cíclicos de adsorción-desorción de CO₂ en condiciones de gases precombustión. Se han realizado dos tipos de experimentos, los primeros, en los que se satura el lecho, para determinar el tiempo de ruptura (*curvas de ruptura*) y, por tanto, la capacidad máxima de captura de CO₂, y los segundos, sin saturación del lecho, teniendo en cuenta el tiempo de ruptura estimado previamente, para evaluar el comportamiento de los adsorbentes en operación cíclica.

Las condiciones para los experimentos realizados en este trabajo han sido las siguientes: una fracción molar de CO₂ en la alimentación de 0,4, de H₂ de 0,5 y de N₂ de 0,1. El flujo total de gases a la entrada fue de 100 mL min⁻¹ en condiciones normales (0 °C y 1 atm). La presión total durante la etapa de adsorción fue de 15 bar, y se realizaron experimentos a dos temperaturas, 25 y 45 °C.

5.2.2. EXPERIMENTOS CÍCLICOS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN HASTA SATURACIÓN DEL LECHO: CURVAS DE RUPTURA

Los experimentos dinámicos hasta saturación de una columna de adsorbente, permitieron estimar la capacidad máxima de adsorción de CO₂ de los carbones activados seleccionados, mediante la obtención de las curvas de ruptura de CO₂.

En este Apartado se pretende evaluar la idoneidad de algunos de los adsorbentes preparados en este trabajo, y que se han considerado más prometedores, para su aplicación en procesos de captura de CO₂ precombustión.

Con este fin, se obtuvieron las curvas de ruptura de los adsorbentes seleccionados en mezclas ternarias de CO₂, H₂ y N₂. En estos experimentos se utilizó la cantidad máxima posible de muestra, entre 3 y 4 g, en función

del adsorbente, de manera que la columna estuviese ocupada por el lecho del material adsorbente en su mayor parte.

5.2.2.1. Condiciones experimentales

Se han realizado experimentos a temperatura ambiente, 25 °C, y una presión total de 15 bar, con un porcentaje de CO₂ en la alimentación del 40 % vol/vol. Además, se realizaron experimentos con una composición de los gases, presión y temperatura similares a los de la corriente de gases precombustión, después de la reacción *water-gas shift*, de la planta piloto de captura de CO₂ de la central de gasificación integrada en ciclo combinado (GICC) de ELCOGAS, S.A. La corriente de gases precombustión se encuentra a una temperatura de 45 °C y 15 bar de presión y la concentración de los componentes gaseosos es: 37,5 % CO₂, 50 % H₂, 3,1 % CO y 9,4 % de N₂. Sin embargo, en este trabajo, los experimentos se han realizado en ausencia de CO para evitar su influencia en los resultados, ya que competiría por la adsorción de CO₂ y, en principio, el estudio se ha planteado para evaluar el comportamiento de los diferentes adsorbentes en mezclas CO₂/H₂. El N₂ también forma parte de la corriente precombustión de la planta piloto de ELCOGAS, y además no compite con el CO₂ debido a la cinética de adsorción tan lenta que presenta, en comparación con la del CO₂. De tal manera que la mezcla ternaria ensayada ha sido la siguiente: 40 % de CO₂, 50 % de H₂, y 10 % de N₂. No obstante, en un futuro se prevé la evaluación de la presencia de otros componentes que influirían en el proceso, tales como CO, H₂O, y otros gases como H₂S, COS, que se podrían encontrar en muy baja concentración, del orden de ppm.

En la Figura 5.5 se ilustran, esquemáticamente, los experimentos cíclicos de adsorción-desorción con oscilación de presión y temperatura (PTSA), realizados para determinar las curvas de ruptura, y sus etapas fundamentales. Inicialmente, durante la *etapa de secado*, se trata el

adsorbente mediante un flujo de N₂ de 50 mL min⁻¹ a 100 °C y presión atmosférica. A continuación, se somete al adsorbente a la *etapa de acondicionamiento*, de 10 minutos de duración, bajo un flujo de N₂ de 50 mL min⁻¹, que tiene como finalidad alcanzar las condiciones de presión y temperatura en las que se va a llevar a cabo la adsorción (15 bar y 25 ó 45 °C, dependiendo del experimento).

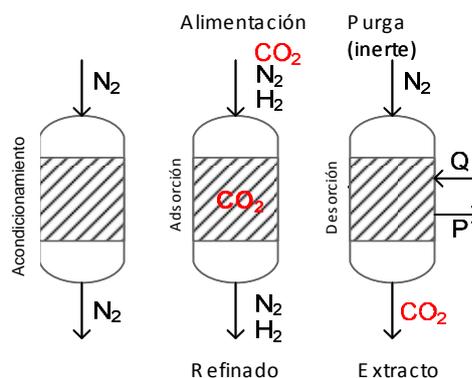


Figura 5.5. Esquema de las etapas de los ciclos PTSA de adsorción-desorción realizados para determinar las curvas de ruptura.

La *etapa de adsorción* se lleva a cabo con la mezcla ternaria CO₂/H₂/N₂, y las condiciones de temperatura y presión se mantienen sin variación con respecto a la etapa de acondicionamiento. La duración de esta etapa es de 60 minutos para todos los adsorbentes, debido a que se pretende llegar a la saturación del lecho y, por tanto, a la obtención de las curvas de ruptura. El flujo total de entrada en esta etapa es de 100 mL min⁻¹.

Las curvas de ruptura representan la evolución de la relación entre la concentración de CO₂ a la salida del lecho y la concentración de CO₂ a la entrada (C/C_0) con respecto al tiempo, hasta el momento en el que la concentración de CO₂ a la salida es la misma que a la entrada ($C/C_0=1$), debido a la saturación del lecho de adsorbente. En las condiciones experimentales de la *etapa de regeneración* (80 °C, 1 bar, 60 min), el CO₂

adsorbido se desorbe completamente y abandona la columna al ser arrastrado por un flujo de 5 mL min^{-1} de N_2 .

Cada adsorbente se somete a una media de 5-6 ciclos de adsorción-desorción consecutivos, en los que se obtiene el *tiempo de ruptura* (tiempo en el que el CO_2 empieza a ser detectado a la salida del lecho), y se determinan las *capacidades máximas* de adsorción de CO_2 por parte de cada adsorbente, bajo las diferentes condiciones experimentales.

5.2.2.2. *Curvas de ruptura de los adsorbentes seleccionados*

Los adsorbentes seleccionados para llevar a cabo los experimentos, fueron los carbones activados obtenidos a partir de resinas fenol-formaldehído que presentaron los resultados más prometedores frente a la captura de CO_2 , en los experimentos estáticos realizados en la balanza de adsorción a presión. Se han utilizado, por tanto, carbones activados con CO_2 , correspondientes a tres series distintas, con un grado de burn off del orden del 40 %: E1C7A8-41, PFNA9-37, y CLA9-40. El carbón activado comercial Calgon BPL también ha sido evaluado a efectos comparativos y de referencia.

La Figura 5.6 muestra el detalle de dos ciclos de adsorción-desorción hasta saturación para una de las muestras, a modo de ejemplo gráfico para la visualización de la evolución de cada parámetro (concentración de cada componente gaseoso, presión y temperatura), durante cada una de las etapas de los experimentos cíclicos PTSA realizados. Como ya se ha indicado, las curvas de ruptura para cada muestra se obtuvieron como un promedio de 5-6 ciclos consecutivos de adsorción-desorción, donde la etapa de adsorción se llevó hasta saturación del lecho, y la de desorción hasta regeneración completa (*lecho fresco*).

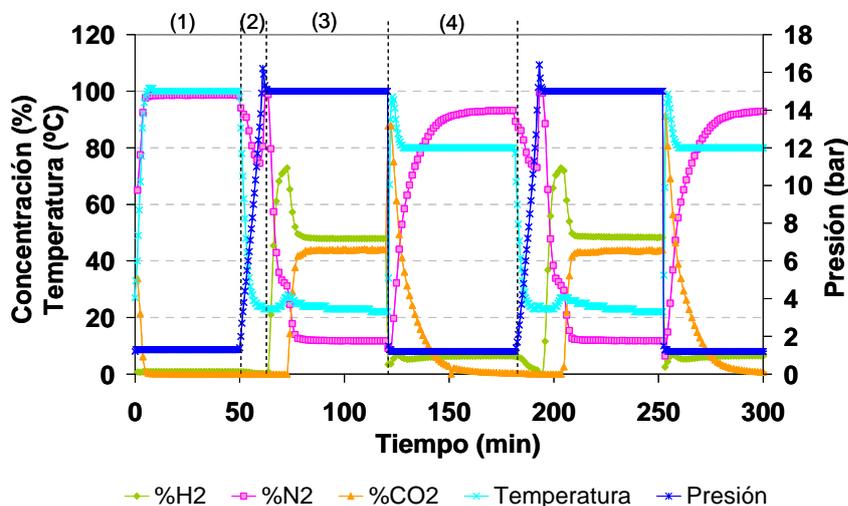


Figura 5.6. Evolución de la presión, temperatura y composición de los gases a la salida del lecho, en cada etapa: (1) secado, (2) acondicionamiento, (3) adsorción, (4) desorción.

En primer lugar se observa la etapa de secado (1), en la que se mantiene el adsorbente a 100 °C bajo un flujo de 50 mL min⁻¹ de N₂ a presión atmosférica. Esta etapa solamente tiene lugar al inicio de cada experimento.

A continuación transcurre la etapa de acondicionamiento (2), en la que se enfría el lecho hasta alcanzar 25 °C y la presión se eleva hasta alcanzar 15 bar. En este momento sólo se introduce N₂ en el lecho. Para alcanzar la presión de 15 bar, el control de presión cierra la válvula situada a la salida del lecho. Por ello, en la primera fase de la etapa de acondicionamiento el porcentaje de N₂ desciende, ya que el micro-cromatógrafo no está detectando ningún gas a la salida del lecho. La duración de esta etapa es de 10 min.

A partir de este momento, comienza la etapa de adsorción (3) en la que se introduce la mezcla ternaria: 40 % de CO₂, 50 % de H₂ y 10 % de N₂. No se detecta CO₂ a la salida del lecho hasta pasados unos minutos del

comienzo de esta etapa, cuando se alcanza la saturación del lecho de adsorbente. Sin embargo, la detección de H₂ comienza prácticamente al inicio de la etapa de adsorción, lo cual indica que éste no se adsorbe. Esto es debido a la elevada selectividad de los adsorbentes por el CO₂, y la poca afinidad que presentan para la adsorción de H₂. La concentración de N₂ se mantiene constante ya que su cinética de adsorción es mucho más lenta que la del CO₂.

Durante la etapa de adsorción, cuando el frente de concentración alcanza la altura del lecho a la que se encuentra el termopar, se observa un aumento de temperatura, fruto de la adsorción de CO₂ (proceso exotérmico).

En la siguiente etapa tiene lugar la desorción (4), en la que se calienta el lecho hasta una temperatura de 80 °C, y la presión se reduce hasta 1 bar. El CO₂ se detecta al inicio de esta etapa, ya que se dan las condiciones que favorecen la desorción rápida del CO₂ retenido en la etapa previa. La concentración de N₂ aumenta a lo largo de la etapa de desorción debido a que el N₂ residual que quedó en el lecho en la etapa anterior (3), se suma al flujo de N₂ (5 mL min⁻¹), que está pasando a través del lecho y que actúa como gas de arrastre.

En la Tabla 5.2 se muestran los valores de los parámetros característicos de cada adsorbente, y las condiciones experimentales de los ciclos PTSA realizados para determinar las curvas de ruptura, y que se han utilizado para la determinación de la capacidad máxima de adsorción de CO₂ en mezclas CO₂/H₂/N₂, simulando condiciones de gases precombustión. La densidad del lecho es un parámetro muy importante, ya que influye sobre la capacidad de adsorción de CO₂ en términos volumétricos. De este modo, cuanto mayor sea el empaquetamiento del adsorbente en la columna, mayor será la densidad del lecho, ρ_{bs} , y mejoraría el valor de la capacidad de adsorción de CO₂ por unidad de volumen. Esto influiría a su vez en el

tamaño de las torres de adsorción. Los valores de la densidad del lecho, ρ_b , en los cuatro adsorbentes estudiados son similares.

Tabla 5.2. Parámetros característicos de los adsorbentes y condiciones de operación de los experimentos realizados

| Parámetros | Unidades | E1C7A8-41 | CLA9-40 | PFNA9-37 | BPL |
|---|--------------------|-----------|----------|----------|----------|
| Condiciones de experimentación: 25 °C , 15 bar, 40 % CO ₂ , 50 % H ₂ , 10 % N ₂ | | | | | |
| h_f | m | 0,123 | 0,130 | 0,135 | 0,107 |
| $m_{adsorbente}$ | kg | 3,51E-03 | 3,54E-03 | 3,61E-03 | 2,97E-03 |
| ρ_r | kg m ⁻³ | 1.960 | 2.110 | 2.080 | 2.145 |
| ρ_p | kg m ⁻³ | 931 | 928 | 894 | 894 |
| ρ_b | kg m ⁻³ | 437 | 417 | 409 | 425 |
| ε_T | - | 0,78 | 0,80 | 0,80 | 0,80 |
| ε_p | - | 0,53 | 0,56 | 0,57 | 0,58 |
| ε_b | - | 0,53 | 0,55 | 0,54 | 0,52 |
| Z^* | - | 0,92 | 0,92 | 0,92 | 0,92 |
| Condiciones de experimentación: 45 °C , 15 bar, 40 % CO ₂ , 50 % H ₂ , 10 % N ₂ | | | | | |
| h_f | m | 0,111 | 0,121 | 0,113 | 0,107 |
| $m_{adsorbente}$ | kg | 3,51E-03 | 3,53E-03 | 3,45E-03 | 2,97E-03 |
| ρ_r | kg m ⁻³ | 1.960 | 2.110 | 2.080 | 2.145 |
| ρ_p | kg m ⁻³ | 931 | 928 | 894 | 894 |
| ρ_b | kg m ⁻³ | 484 | 447 | 468 | 425 |
| ε_T | - | 0,75 | 0,79 | 0,78 | 0,80 |
| ε_p | - | 0,53 | 0,56 | 0,57 | 0,58 |
| ε_b | - | 0,48 | 0,52 | 0,48 | 0,52 |
| Z^* | - | 0,94 | 0,94 | 0,94 | 0,94 |

* Factor de compresibilidad del CO₂ a la presión y temperatura del experimento

Por otro lado, el valor de la porosidad del lecho, ε_b , determina el volumen de CO₂ que quedaría retenido en los huecos interparticulares del lecho adsorbente, por lo tanto, cuanto menor sea el valor de dicho parámetro, más puros serán los componentes recuperados (CO₂ por una parte, y H₂ por otra).

La Figura 5.7 muestra la evolución de la composición de los gases a la salida del lecho, de la presión y la temperatura, para los cuatro carbones activados ensayados. Los resultados representados en esta figura corresponden a una temperatura de la etapa de adsorción de 25 °C. Los experimentos se han realizado con un tiempo de adsorción elevado, de 60 min de duración, con el objetivo de asegurar la saturación del lecho. De este modo se puede determinar el tiempo de ruptura y se obtienen las curvas de ruptura para cada adsorbente.

La realización de estos ciclos *largos* permite establecer las condiciones en que se llevarán a cabo los experimentos cíclicos PTSA *cortos*, simulando condiciones más próximas a un proceso real a escala industrial, en los que no se llega a la saturación del lecho durante la etapa de adsorción, ni se regenera por completo durante la desorción.

En los experimentos representados en la Figura 5.7 se observa que existe una buena ciclabilidad, es decir, que la repetibilidad de los ciclos queda demostrada en todos los casos. De esto se deduce que los materiales adsorbentes utilizados en este trabajo, no pierden sus propiedades como adsorbentes de CO₂ al trabajar en ciclos consecutivos de adsorción-desorción.

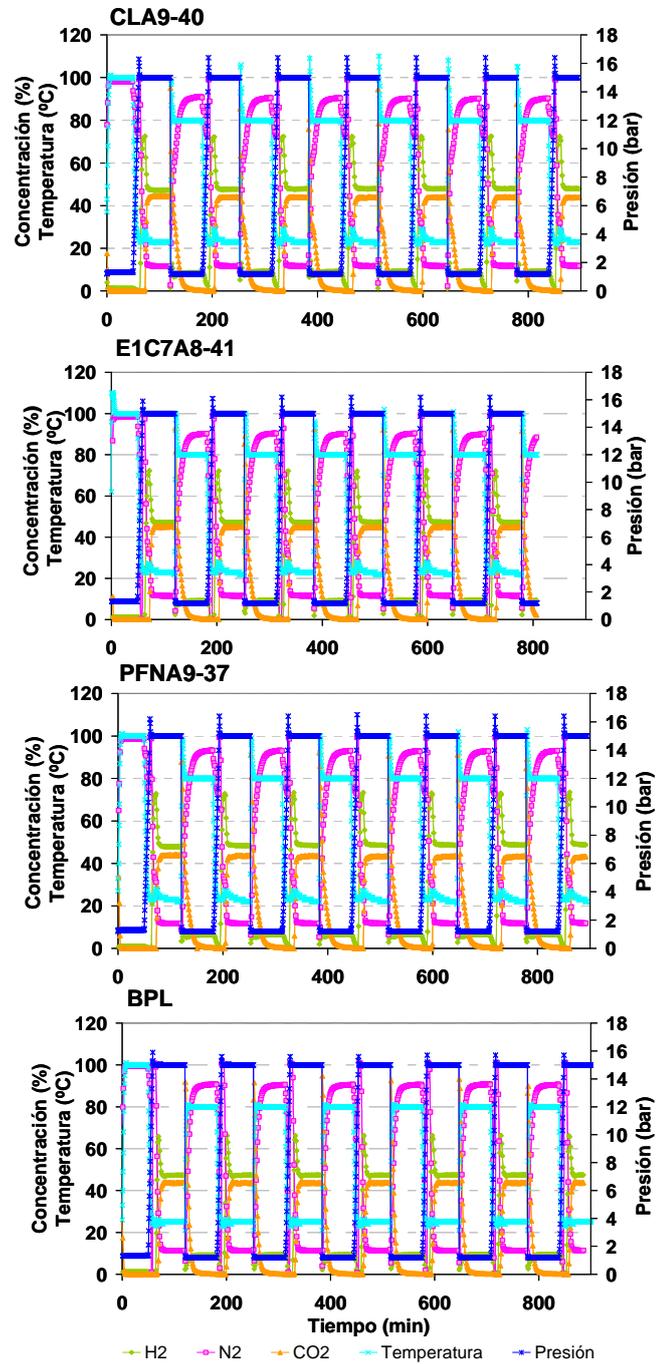


Figura 5.7. Evolución de la presión, temperatura y composición de los gases a la salida del lecho, en los experimentos PTSA a 25 °C, con saturación del lecho.

A continuación, se analizan las curvas de ruptura para los cuatro adsorbentes estudiados, obtenidas a partir de los experimentos cíclicos llevados a cabo a 15 bar, para una composición de la alimentación de 40 % de CO₂, 50 % de H₂ y 10 % de N₂, a unas temperaturas de adsorción de 25 °C y 45 °C (Figuras 5.8 y 5.9, respectivamente). Cada punto de las gráficas representa un cromatograma, y cada color representa una curva de ruptura distinta. La reproducibilidad de las curvas de ruptura correspondientes a ciclos consecutivos, indica que la adsorción de CO₂ es totalmente reversible en todos los casos estudiados.

En general, en la primera fase de las curvas de ruptura se observa que cuando el adsorbente está completamente regenerado, y se hace pasar la alimentación a través del lecho, la concentración de CO₂ a la salida es nula. En estos momentos iniciales, el frente de transferencia de materia se sitúa en la parte alta del lecho, cerca de la entrada de la alimentación. Con el tiempo, y una vez que el adsorbente que está cercano a la entrada de la alimentación se satura, la zona de transferencia de materia, donde existe una variación mayor en las concentraciones de los componentes como consecuencia de la adsorción preferencial del CO₂, desciende columna abajo, alejándose de la entrada de la alimentación. En el punto de ruptura, el sólido que se encuentra situado entre la entrada del influente y el comienzo de la zona de transferencia de materia, está completamente saturado (en equilibrio con la alimentación). En un caso ideal en el que no existiese resistencia a la transferencia de materia y en el que no hubiese dispersión axial, la zona de transferencia de materia tendría una anchura infinitesimal, y la curva de ruptura sería una línea vertical desde $C/C_0 = 0$ hasta 1, cuando todo el lecho estuviese saturado [MCCABE, 2005].

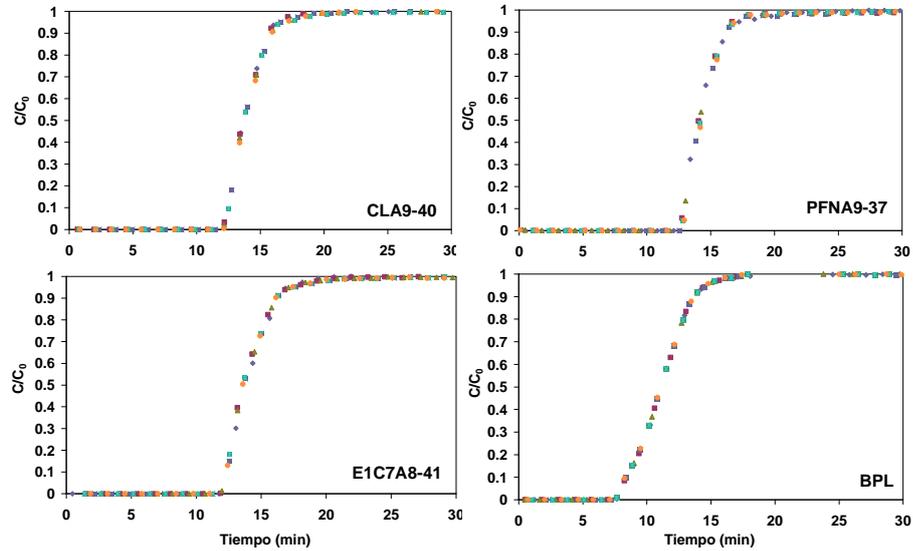


Figura 5.8. Curvas de ruptura a 25 °C y 15 bar con una corriente de alimentación de 100 mL min⁻¹ de la mezcla ternaria compuesta por 40 % CO₂, 50 % H₂ y 10 % N₂.

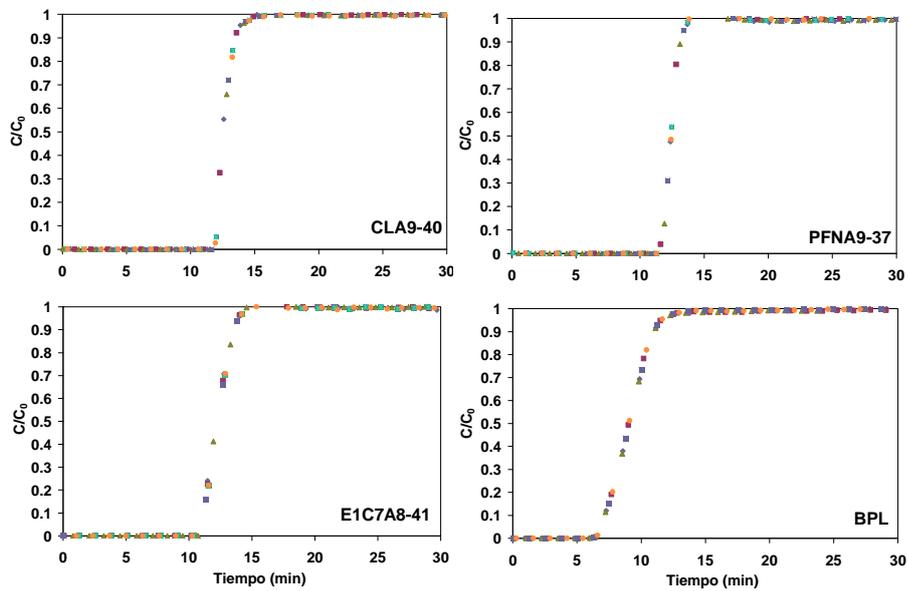


Figura 5.9. Curvas de ruptura a 45 °C y 15 bar con una corriente de alimentación de 100 mL min⁻¹ de la mezcla ternaria compuesta por 40 % CO₂, 50 % H₂ y 10 % N₂.

En la Figura 5.8 se observa que la curva de ruptura del carbón activado comercial, Calgon BPL, es la que tiene una pendiente menor y, por tanto, es la muestra que presenta la zona de transferencia de materia de anchura mayor y, por tanto, una resistencia mayor. Además, el tiempo de ruptura de BPL es el más bajo (alrededor de 7 min) ya que las otras muestras alcanzan tiempos de ruptura del orden de 11-12 min. Esto indica que, bajo las mismas condiciones experimentales, el lecho se satura antes cuando está relleno con BPL, y se empieza a detectar CO₂ a la salida de la columna en un tiempo menor que en las demás muestras. Esto es debido a que la capacidad de captura de CO₂ de BPL es inferior al resto. A los 7 min de inicio del ciclo, el frente de transferencia de materia ha alcanzado la salida del lecho. A los 17 min el lecho se ha saturado por completo, ya que la concentración de CO₂ a la salida es la misma que a la entrada ($C/C_0=1$).

Las muestras preparadas a partir de resinas se comparan favorablemente frente al carbón activado comercial BPL, ya que sus tiempos de ruptura son mayores que los de BPL. Además, la resistencia que oponen a la difusión de los gases dentro del lecho es menor. Esto se manifiesta en las pendientes más acentuadas que muestran las curvas de ruptura de estos materiales, que hacen que la zona de transferencia de materia ocupe un espacio del lecho menor.

La Figura 5.9 muestra las curvas de ruptura obtenidas a partir de los experimentos cíclicos con saturación del lecho durante la etapa de adsorción. Estos experimentos han sido realizados bajo las mismas condiciones experimentales que las representadas en la Figura 5.8, pero a una temperatura de la etapa de adsorción de 45 °C. Estas condiciones son representativas de las de la corriente de gases a la salida del reactor *shift*, en la central de gasificación integrada en ciclo combinado de ELCOGAS (Puertollano).

Como se observa en la Figura 5.9, los adsorbentes preparados a partir de resina fenólica presentan unas pendientes de las curvas de ruptura bastante pronunciadas, lo que indica una resistencia baja a la transferencia de materia. En el caso de los adsorbentes CLA9-40 y PFNA9-37 se observa que las curvas de ruptura están más próximas a la función escalón, que sería el caso ideal de comportamiento de un lecho adsorbente, sin resistencia a la transferencia de materia.

Si se comparan las curvas de ruptura obtenidas a 45 °C con las obtenidas a 25 °C, se observa que la pendiente es mayor en las primeras, debido a que el incremento de temperatura ha aumentado la cinética del proceso, con lo que la transferencia de materia se ha visto favorecida. En consecuencia, los tiempos de ruptura disminuyen ligeramente, ya que además de una mejor difusión del CO₂ por el lecho, la capacidad de captura de CO₂ por parte de los adsorbentes, disminuye a 45 °C, y el lecho se satura antes que a temperatura ambiente.

Los valores promedio de capacidad de captura de CO₂ de cada adsorbente, obtenidos a partir de los valores individuales de cada curva de ruptura llevada a cabo a 25 °C, se presentan en la Tabla 5.3 (desviación promedio < 0,1 % en masa). Se presentan dichos resultados en las unidades más frecuentemente utilizadas, como son el porcentaje en masa (g de CO₂ por cada 100 g de adsorbente), mol CO₂ kg⁻¹ adsorbente, y capacidad volumétrica (kg de CO₂ por unidad de volumen de lecho adsorbente). Se trata de las capacidades máximas de adsorción de CO₂ de cada adsorbente, calculadas siguiendo el procedimiento descrito en el Apartado 5.2.1. Asimismo, se presentan los valores de los tiempos de ruptura, t_r , calculados a partir de las curvas de ruptura de cada adsorbente. Se ha tomado el tiempo justamente anterior a la detección de CO₂ a la salida del lecho. El valor de C/C_0 en el tiempo escogido ha sido siempre inferior a 0,005. La densidad del

lecho, ρ_b , se ha determinado de manera específica en cada experimento y para cada muestra (véase Tabla 5.2).

Tabla 5.3. Capacidad de adsorción de CO_2 de los carbones activados, determinada a partir de los experimentos PTSA hasta saturación en la etapa de adsorción. Condiciones: $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 15\text{ bar}$, Alimentación = 40 % de CO_2 , 50 % de H_2 y 10 % de N_2

| Muestra | t_r (min) | LUB (cm) | ρ_b (kg m^{-3}) | Capacidad de adsorción de CO_2 | | |
|-----------|----------------|-------------|------------------------------------|---|----------|------------------------|
| | | | | (mol kg^{-1}) | (% masa) | (kg m^{-3}) |
| CLA9-40 | 12,1 | 2,7 | 417 | 6,5 | 28,6 | 119,2 |
| PFNA9-37 | 12,5 | 2,4 | 409 | 6,4 | 28,1 | 115,3 |
| E1C7A8-41 | 11,3 | 2,0 | 437 | 6,1 | 27,0 | 117,9 |
| BPL | 7,1 | 3,8 | 425 | 5,9 | 25,9 | 110,0 |

Los resultados mostrados en la Tabla 5.3 indican que el adsorbente con mayor capacidad de captura de CO_2 , por unidad de masa de adsorbente introducido en la columna, es CLA9-40, que adsorbe $6,5\text{ mol CO}_2\text{ kg}^{-1}$. A continuación le sigue PFNA9-37, que presenta una capacidad de captura de CO_2 similar a este último, de $6,4\text{ mol kg}^{-1}$, y en tercer lugar, E1C7A8-41, con una adsorción de CO_2 de $6,1\text{ mol kg}^{-1}$. El adsorbente BPL presenta la menor capacidad de captura de CO_2 de las cuatro muestras estudiadas, $5,9\text{ mol kg}^{-1}$. Cuando se observan los valores del tiempo de ruptura de cada material, t_r , se comprueba que BPL alcanza la saturación antes que el resto de las muestras, debido a su menor capacidad de captura de CO_2 .

Cuando la capacidad de captura de CO_2 se expresa teniendo en cuenta el volumen del lecho, obtenemos la capacidad volumétrica, que serían los kg ó mol de CO_2 adsorbidos por unidad de volumen del lecho. Este es un factor muy importante ya que va a determinar el tamaño de la columna de adsorción.

En la Tabla 5.3 se observa que la capacidad volumétrica de CLA9-40 es la más elevada ($119,2\text{ kg CO}_2\text{ m}^{-3}$ de lecho). La muestra

PFNA9-37 presenta una adsorción de CO₂ en masa ligeramente superior a E1C7A8-41 (28,1 % frente a 27 %), sin embargo, la capacidad volumétrica del primero es ligeramente inferior (115,3 frente a 117,9 kg CO₂ m⁻³ de lecho). Esto se debe a las características físicas del adsorbente, ya que la densidad del lecho de PFNA9-37 es menor, obteniéndose, por tanto, un grado de empaquetamiento menor en el lecho. El carbón activado BPL es el adsorbente que presenta la capacidad volumétrica menor (110 kg CO₂ m⁻³) de los cuatro adsorbentes estudiados.

Otro parámetro que se ha determinado para evaluar la eficacia de la columna, debida a la resistencia a la transferencia de materia durante la adsorción, es la longitud de lecho no utilizado o *LUB* (acrónimo del inglés *Length of Unused Bed*). Esta longitud ha sido estimada a partir del porcentaje de lecho no utilizado, que se puede convertir en longitud equivalente [COLLINS, 1967]. El cálculo del porcentaje de lecho no utilizado a partir de la curva de ruptura, se realiza determinando la cantidad total de CO₂ retenido hasta el tiempo de ruptura, que se corresponde con el área A_r de la Figura 5.4. Asimismo, se determina la cantidad total de CO₂ retenido por el adsorbente sólido durante la etapa de adsorción, mediante la integración de toda el área por encima de la curva de ruptura (área A_s de la Figura 5.4). La relación entre ambas cantidades es la fracción de lecho utilizado en el punto de ruptura, con lo que *LUB* se obtiene a partir de la expresión:

$$LUB = 1 - \frac{A_r}{A_s} \quad (5.11)$$

Para entender el concepto de *LUB* es necesario considerar el perfil de avance del frente de concentración del adsorbato en el lecho, cuando el equilibrio de adsorción es favorable. El perfil de concentración en la zona de transferencia de materia adquiere una forma y una anchura característica para cada sistema adsorbato-adsorbente, que no cambia conforme avanza en el lecho. Por lo tanto, columnas con longitudes diferentes presentarían

curvas de ruptura con la misma forma; de este modo, en las columnas de longitud mayor, la zona de transferencia de materia representaría una fracción menor del total de la columna, y la fracción de lecho utilizado sería mayor, incrementándose la eficacia del proceso. El parámetro *LUB* tiene una gran importancia en el diseño y en el paso de escala de las columnas de adsorción [MCCABE, 2005].

Los adsorbentes que presentaron el valor de *LUB* menor son los preparados a partir de resina fenólica. E1C7A8-41 es el adsorbente con el parámetro *LUB* más pequeño (2 cm), seguido de PFNA9-37 (2,4 cm) y CLA9-40 (2,7 cm).

El carbón activado comercial BPL presenta un valor de *LUB* (3,8 cm) bastante más elevado que el resto. Esto indica que al ser la longitud de lecho no utilizado mayor, la eficacia del proceso de separación utilizando el adsorbente BPL es menor. Esto es debido a que la cinética del proceso es más lenta, y se observa en la pendiente menos pronunciada de la curva de ruptura (Figura 5.8), donde la zona de transferencia de materia ocupa más espacio. Asimismo, el carbón activado BPL es el que presenta una menor capacidad volumétrica; todo ello indica que se necesitarían lechos de dimensiones mayores para la adsorción de la misma cantidad de CO₂, utilizando como adsorbente el carbón activado Calgon BPL.

La Tabla 5.4 muestra los resultados obtenidos de tiempo de ruptura (t_r), densidad del lecho (ρ_b), longitud de lecho no utilizada (*LUB*), y capacidad de adsorción de CO₂ en los experimentos llevados a cabo a 45 °C, para los carbones activados seleccionados. Al igual que en los experimentos llevados a cabo a 25 °C, estos valores son promedios de los obtenidos a partir de cada curva de ruptura (5 ó 6 en cada experimento).

Los tiempos de ruptura más elevados corresponden a los adsorbentes CLA9-40 y PFNA9-37, seguidos de E1C7A8-41. Dichos adsorbentes están

cercanos a duplicar el tiempo de ruptura presentado por el carbón activado Calgon BPL. Además, al igual que en los ciclos llevados a cabo a 25 °C, este último presenta la capacidad de captura de CO₂ menor.

Tabla 5.4. Capacidad de adsorción de CO₂ de los carbones activados, determinada a partir de los experimentos PTSA hasta saturación en la etapa de adsorción. Condiciones: T = 45 °C, P = 15 bar, Alimentación = 40 % de CO₂, 50 % de H₂ y 10 % de N₂

| Muestra | t _r (min) | LUB (cm) | ρ _b (kg m ⁻³) | Capacidad de adsorción de CO ₂ | | |
|-----------|-------------------------|-------------|---|---|----------|-----------------------|
| | | | | (mol kg ⁻¹) | (% masa) | (kg m ⁻³) |
| CLA9-40 | 11,7 | 0,5 | 447 | 5,3 | 23,4 | 104,5 |
| PFNA9-37 | 11,3 | 1,6 | 468 | 5,8 | 25,4 | 118,8 |
| E1C7A8-41 | 10,7 | 1,7 | 484 | 5,4 | 23,9 | 115,5 |
| BPL | 6,3 | 2,5 | 425 | 4,0 | 17,8 | 75,6 |

Respecto a los adsorbentes preparados a partir de resina fenólica, PFNA9-37 y E1C7A8-41 presentan los valores más elevados de capacidad de captura de CO₂ a 45 °C por unidad de masa (25,4 y 23,9 %, respectivamente) y de volumen (~119 y 116 kg m⁻³, respectivamente) de lecho. Sin embargo, a 25 °C, CLA9-40 es el adsorbente que presenta la capacidad de captura de CO₂ más elevada.

Los carbones activados procedentes de resinas fenol-formaldehído, requerirían, por tanto, instalaciones de dimensiones menores que el carbón comercial BPL para adsorber la misma cantidad de CO₂ a 45 °C. Además, en la Figura 5.9 se observa que las cinéticas de adsorción de los carbones activados preparados en nuestro laboratorio son superiores a BPL.

En lo que respecta a los valores de la longitud de lecho no utilizado durante los experimentos a 45 °C, destaca CLA9-40 por presentar el valor más bajo de LUB (0,5 cm), por lo que la eficacia del proceso es más elevada, debido a que se utiliza más longitud de lecho. La muestra CLA9-40 presenta la curva de ruptura con la zona de transferencia de materia menor, y un

tiempo de ruptura mayor que los otros adsorbentes. Sin embargo, no se trata de la muestra que presenta el valor más elevado de capacidad de captura de CO₂ a 45 °C.

Los resultados obtenidos para CLA9-40 revelan que se trata de un adsorbente con una cinética de adsorción bastante rápida, con lo que la resistencia al avance del frente de concentración de CO₂ a lo largo del lecho (que determina la forma de la curva de ruptura) es menor, y la utilización del lecho es más efectiva. Los adsorbentes PFNA9-37 y E1C7A8-41 presentan valores de *LUB* similares entre ellos, 1,6 y 1,7 cm respectivamente, aunque mayores que CLA9-40. Por el contrario, BPL presenta la longitud de lecho no utilizado mayor (2,5 cm).

Por tanto, se puede concluir que los adsorbentes preparados en este trabajo a partir de resinas fenol-formaldehído resultan más favorables que el adsorbente comercial, Calgon BPL, para la aplicación en procesos cíclicos de adsorción-desorción con oscilación de presión, debido tanto a los tiempos de ruptura, como a los valores de *LUB* y de capacidad de adsorción de CO₂ (másica y volumétrica).

Entre los adsorbentes procedentes de resinas fenólicas, se observa que en los experimentos realizados a 25 °C, la capacidad de captura de CO₂ es mayor en los adsorbentes CLA9-40 y PFNA9-37; sin embargo, el adsorbente E1C7A8-41 presenta el valor más bajo de longitud de lecho no utilizada, *LUB*, y la diferencia de capacidad de captura máxima de éste con respecto a las anteriores es muy pequeña. A 45 °C la capacidad de captura de CO₂ más elevada se obtiene para el adsorbente PFNA9-37 (25 %), y la longitud de lecho no utilizada es significativamente más baja para el adsorbente CLA9-40. Por tanto, se puede concluir que el adsorbente CLA9-40 presenta unas buenas características como adsorbente de CO₂ en gases precombustión dado que su capacidad de captura de CO₂ a 45 °C es

elevada, aunque muy similar a la del resto de adsorbentes fenólicos, pero la eficacia de utilización del lecho adsorbente es mayor dado que presenta un valor de *LUB* tres veces menor que el resto.

Por otra parte, a partir de los resultados obtenidos se observa que la longitud de lecho no utilizado disminuye con el aumento de la temperatura a la que se lleva a cabo el proceso, debido a que el tiempo de ruptura es menor y, sobre todo, a la disminución de la resistencia a la transferencia de materia en el interior del lecho. Por tanto, a una presión dada, un incremento de temperatura favorece la cinética, por lo que mejoraría la transferencia de materia, aunque disminuye la capacidad de adsorción de CO₂ determinada por el equilibrio.

Estudios previos en el seno de nuestro grupo de investigación han demostrado que a una temperatura dada, un incremento en la presión hace la columna más ineficaz, es decir, la fracción de lecho no utilizado se incrementa. Esto es debido a que el avance del frente gaseoso a lo largo del lecho se ve dificultado con el aumento de la presión, existiendo mayor resistencia a la transferencia de materia [GARCÍA, 2011].

5.2.3. CICLOS PTSA DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN

En el presente Apartado se estudia el comportamiento de los adsorbentes seleccionados, en procesos cíclicos de adsorción-desorción con oscilación de presión y temperatura, simulando procesos PTSA reales donde la etapa de adsorción no se lleva hasta saturación del lecho ni la desorción hasta regeneración completa. Se ha seguido el mismo esquema en tres etapas (acondicionamiento, adsorción y desorción) que durante los experimentos cíclicos para determinar las curvas de ruptura (véase Figura 5.5). Sin embargo, en estos experimentos el tiempo total de ciclo se ha fijado de modo que la etapa de adsorción tuviese la misma duración que la de regeneración o desorción, con objeto de simular una operación con dos lechos. El tiempo de

adsorción se ha fijado en un valor próximo al tiempo de ruptura de cada adsorbente, pero siempre inferior a éste, de modo que se utilice la mayor parte del lecho, pero sin alcanzar la saturación. Los tiempos seleccionados para llevar a cabo los experimentos cíclicos PTSA se indican en la Tabla 5.5, y se han determinado a partir de las curvas de ruptura del Apartado 5.2.2.

Tabla 5.5. Tiempos de la etapa de adsorción (y desorción) seleccionados para los experimentos PTSA a 25 y 45 °C (P = 15 bar, Alimentación = 40 % CO₂, 50 % H₂ y 10 % N₂)

| Muestra | t _{adsorción} (min) | |
|-----------|------------------------------|-------|
| | 25 °C | 45 °C |
| CLA9-40 | 11 | 11 |
| PFNA9-37 | 11 | 10 |
| E1C7A8-41 | 12 | 10 |
| BPL | 6 | 5 |

Los tiempos de ciclo (t_{ads}+t_{des}) menores corresponden al carbón activado BPL (10-12 min), mientras que los adsorbentes preparados a partir de resina fenólica presentan ciclos de duración similar (20-24 min).

El tiempo total de los experimentos ha sido de 900 min, por lo que, dependiendo de la duración de las etapas de adsorción y desorción para cada adsorbente, el número total de ciclos de los experimentos varió entre 25 y 40. Como alimentación en la etapa de adsorción se ha empleado una corriente de 100 mL min⁻¹, compuesta por 40 % de CO₂, 50 % de H₂, y 10 % de N₂, tanto en los experimentos llevados a cabo a 25 °C, como a 45 °C. La presión durante la etapa de adsorción se mantuvo en 15 bar. La regeneración se llevó a cabo a presión atmosférica y 80 °C, con un flujo de arrastre de 5 mL min⁻¹ de N₂.

La Figura 5.10 muestra un ejemplo del experimento cíclico PTSA realizado a 25 °C para el adsorbente CLA9-40. En esta figura se representan los cinco primeros ciclos, y se observa la evolución con el tiempo de la

temperatura, la presión y la concentración de CO₂, H₂ y N₂ a la salida del lecho. El tiempo de adsorción es igual al tiempo de desorción (11 min). Aunque no se han representado la totalidad de los ciclos, se puede observar que existe una muy buena reproducibilidad y ciclabilidad.

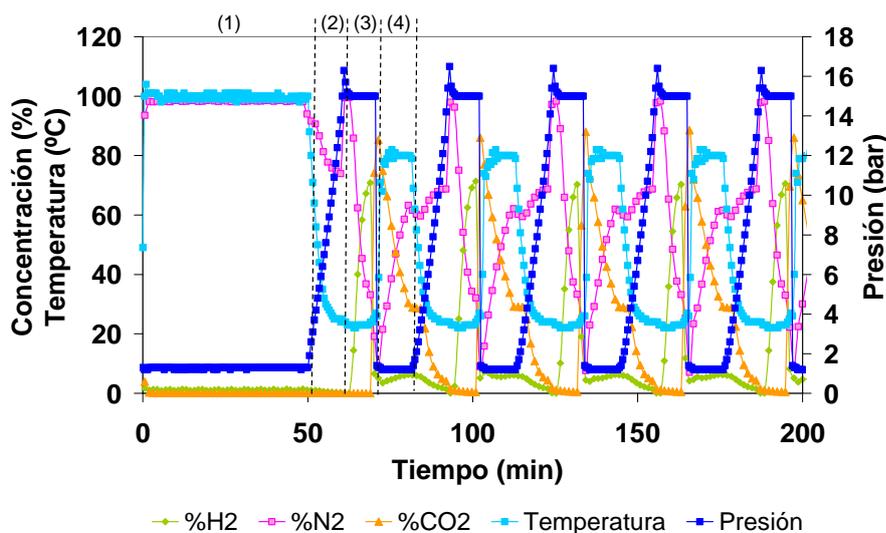


Figura 5.10. Experimento cíclico PTSA del adsorbente CLA9-40 ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 15\text{ bar}$ y Alimentación = 40 % CO₂, 50 % H₂ y 10 % N₂). Etapas: (1) secado, (2) acondicionamiento, (3) adsorción, (4) desorción.

Al no alcanzarse la saturación del lecho durante la etapa de adsorción, la concentración de CO₂ a la salida no llega a ser igual a la de la alimentación. Del mismo modo, puesto que el tiempo de la etapa de desorción no es suficiente para regenerar el lecho por completo, la concentración de CO₂ a la salida no llega a ser nula durante esta etapa.

En la Figura 5.10 se observa que se alcanza un *estado cíclico estacionario* a partir del segundo ciclo, repitiéndose los ciclos posteriores a lo largo del tiempo sin apenas variación en los perfiles de concentración de CO₂. Generalmente, el primer ciclo es diferente al resto debido a que las condiciones de partida son distintas. Antes de comenzar el experimento, el lecho es regenerado por completo calentándolo a 100 °C durante 50 min bajo

un flujo de 50 mL min^{-1} de N_2 (etapa de secado). La primera etapa de adsorción tiene lugar, por tanto, sobre un *lecho fresco*, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, de forma análoga a los experimentos para determinar las curvas de ruptura, de modo que no se detecta CO_2 a la salida del lecho durante los primeros minutos del experimento.

En estos *ciclos cortos*, al inicio de la etapa de desorción, se detecta un máximo en el porcentaje de CO_2 desorbido, que comienza a disminuir a medida que avanza la etapa, hasta que se desorbe una cantidad de CO_2 aproximadamente igual a la cantidad adsorbida previamente.

5.2.3.1. Parámetros de los ciclos PTSA de adsorción-desorción

Los parámetros característicos de un proceso cíclico de adsorción-desorción, que van a determinar el diseño de un proceso para una aplicación determinada, en este caso, captura de CO_2 precombustión son: la recuperación de CO_2 , la pureza del refinado y la pureza del extracto. Generalmente, en un proceso PSA uno de los componentes de la alimentación se adsorbe preferentemente en el lecho (en este caso CO_2), mientras que el resto lo hacen débilmente y abandonan el lecho formando el refinado. Durante la etapa de regeneración, el CO_2 retenido se desorbe y es recuperado como extracto. Por tanto, interesa recuperar la mayor parte del componente de interés (en este caso CO_2) y con la mayor pureza posible. Sin embargo, en el caso particular de la captura de CO_2 precombustión, uno de los componentes de la alimentación (H_2), que no se adsorbe fuertemente en el lecho, es el componente más valioso por lo que, además de una recuperación y pureza de CO_2 elevadas, se pretende conseguir también una pureza elevada de H_2 en el refinado.

Los procedimientos para el cálculo de los parámetros característicos de la etapa de adsorción, como la masa de CO_2 adsorbida en cada ciclo, m_{CO_2} , la capacidad de adsorción de CO_2 , la masa total de CO_2 que pasa a

través del lecho en cada ciclo, etc., son idénticos a los explicados en el Apartado 5.2.1 para las curvas de ruptura. La novedad en los cálculos que introducen estos experimentos cíclicos, radica en la asunción de que el N₂ actúa como inerte en la etapa de desorción, pues la cinética de adsorción de N₂ es mucho más lenta que la de CO₂.

La *recuperación de CO₂* (%) se define como la cantidad de CO₂ recuperada en la etapa de desorción, con respecto a la cantidad total (mol de CO₂) alimentada al lecho en la etapa de adsorción:

$$R_{CO_2} = \frac{mol\ CO_{2,S(des)}}{mol\ CO_{2,E(ads)}} \times 100 \quad (5.11)$$

donde $mol\ CO_{2,S(des)}$ son los moles de CO₂ totales que se detectan a la salida del lecho durante la etapa de desorción. La cantidad de CO₂ a la salida del lecho, se ha obtenido por integración de la curva de concentración de CO₂ a la salida del lecho frente al tiempo durante esta etapa. Los moles de CO₂ alimentados se han calculado mediante la expresión:

$$mol\ CO_{2,E} = F_{CO_2,E} \cdot t_{ads} \quad (5.12)$$

donde t_{ads} (min) es el tiempo de la etapa de adsorción, y $F_{CO_2,E}$ es el flujo molar de CO₂ (mol min⁻¹) en la alimentación durante la etapa de adsorción.

La *pureza del refinado* (% H₂) calculada en base libre de N₂, se ha determinado mediante la relación entre el promedio de la concentración de H₂, y la suma de los promedios de las concentraciones de CO₂ y H₂ a la salida del lecho, durante la etapa de adsorción.

La *pureza del extracto* (% CO₂) calculada en base libre de N₂, es la relación entre el promedio de la concentración de CO₂, y la suma de los promedios de las concentraciones de CO₂ y H₂ a la salida del lecho, durante la etapa de desorción.

La *productividad*, p ($\text{mol CO}_2 \text{ kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$), se define como la cantidad de CO_2 recuperada a la salida del lecho durante la etapa de desorción ($\text{mol CO}_{2,S(des)}$), por unidad de masa de adsorbente ($m_{\text{adsorbente}}$) y tiempo de ciclo ($t_{\text{ads}} + t_{\text{des}}$):

$$p = \frac{\text{mol CO}_{2,S(des)}}{m_{\text{adsorbente}} \cdot (t_{\text{ads}} + t_{\text{des}})} \quad (5.13)$$

La *capacidad de trabajo* de un adsorbente, q_{CO_2} ($\text{mol CO}_2 \text{ kg adsorbente}^{-1}$), se define como la diferencia entre las cantidades de CO_2 adsorbidas durante las etapas de adsorción y desorción. Dado que no se alcanza la saturación ni la regeneración completa del lecho, la capacidad de trabajo es menor que la capacidad máxima determinada a partir de las curvas de ruptura. Para calcular la capacidad de trabajo se utilizaron los moles de CO_2 desorbidos, es decir, los moles totales de CO_2 que abandonan el lecho durante la etapa de desorción ($\text{mol CO}_{2,S(des)}$), a los que se descuentan los moles de CO_2 que ocupan el volumen muerto de la columna, y los huecos intra e interparticulares del lecho adsorbente.

5.2.3.2. Ciclos PTSA de los adsorbentes seleccionados

La Figura 5.11 muestra la evolución de CO_2 con respecto al tiempo de ciclo (que incluye las etapas de adsorción y desorción) en los experimentos cíclicos llevados a cabo a 25°C , para los cuatro carbones activados estudiados. Los tiempos de adsorción son inferiores a los tiempos de ruptura, para evitar alcanzar la saturación del lecho en cada ciclo. Cada punto de la gráfica corresponde a un cromatograma y cada color representa un ciclo. Por claridad en la representación se muestran solamente 5 ciclos no consecutivos.

La primera parte de las gráficas corresponde a la etapa de adsorción, en la que no se detecta CO₂ a la salida del lecho. El comienzo de la etapa de desorción está marcado por un aumento súbito de la concentración de CO₂.

Este aumento súbito se corresponde con el CO₂ que se libera rápidamente al disminuir la presión y aumentar la temperatura. Este CO₂ se corresponde, mayoritariamente, con el CO₂ retenido en el volumen muerto y los huecos inter e intraparticulares, así como el adsorbido en sitios de energía menor. Posteriormente, la concentración de CO₂ disminuye de forma gradual, y tiene lugar una desorción lenta, que se corresponde probablemente con el CO₂ adsorbido en sitios de energía mayor (microporos estrechos).

De un modo general se observa que la evolución del CO₂ en las etapas de adsorción y desorción se repite, para cada uno de los adsorbentes estudiados, en los ciclos no consecutivos seleccionados. Se observa que para un tiempo de ruptura mayor, los perfiles de CO₂ se superponen con mayor precisión. Así, el carbón activado BPL presenta un desfase mayor en el comienzo de la desorción de CO₂ entre los diferentes ciclos analizados, debido a que para tiempos de ruptura menores el sistema experimental delimita cada etapa con mayor dificultad, al ser la diferencia entre el tiempo necesario para el análisis del cromatógrafo y el tiempo establecido para cada etapa más pequeña. Esto induce a una variabilidad mayor entre los ciclos. No obstante, los perfiles de CO₂ se superponen y existe una repetibilidad muy buena en los distintos experimentos cíclicos realizados.

La Figura 5.12 muestra la evolución del CO₂ con respecto al tiempo de ciclo, en los experimentos realizados a 45 °C, para cinco ciclos no consecutivos seleccionados. El comportamiento de los adsorbentes y los perfiles de evolución de CO₂, son similares a los observados en los experimentos realizados a 25 °C. La diferencia principal radica en los tiempos de ciclo, ligeramente inferiores en los experimentos a 45 °C.

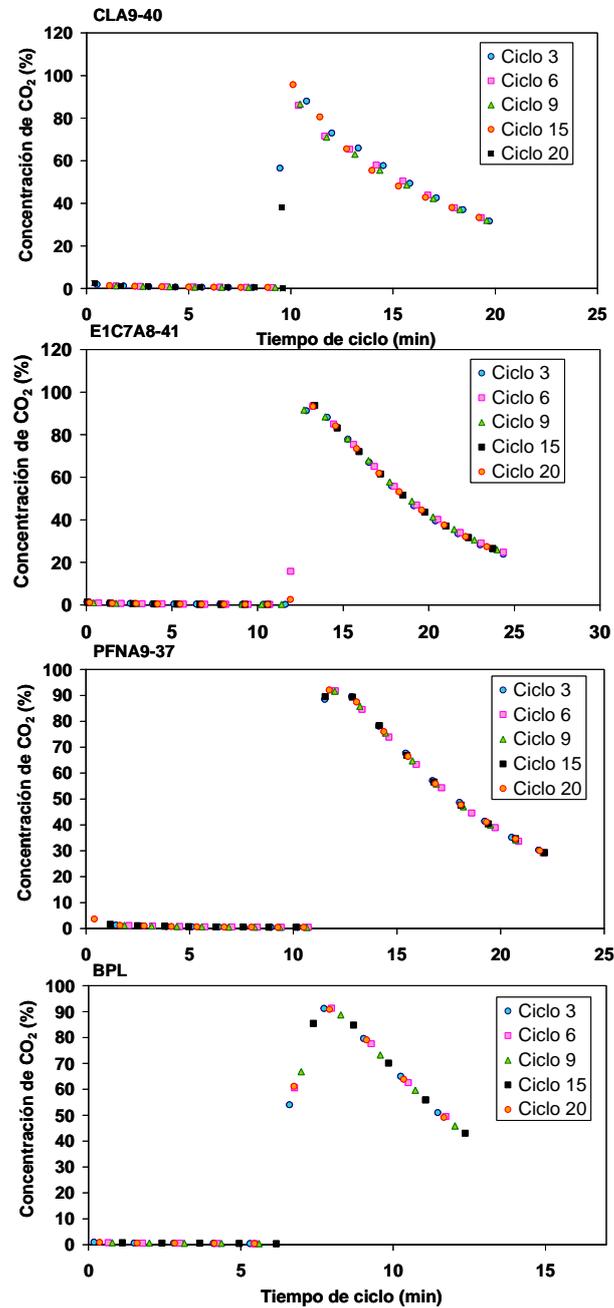


Figura 5.11. Evolución de CO_2 en las etapas de adsorción y desorción en los experimentos PTSA realizados a 25 °C.

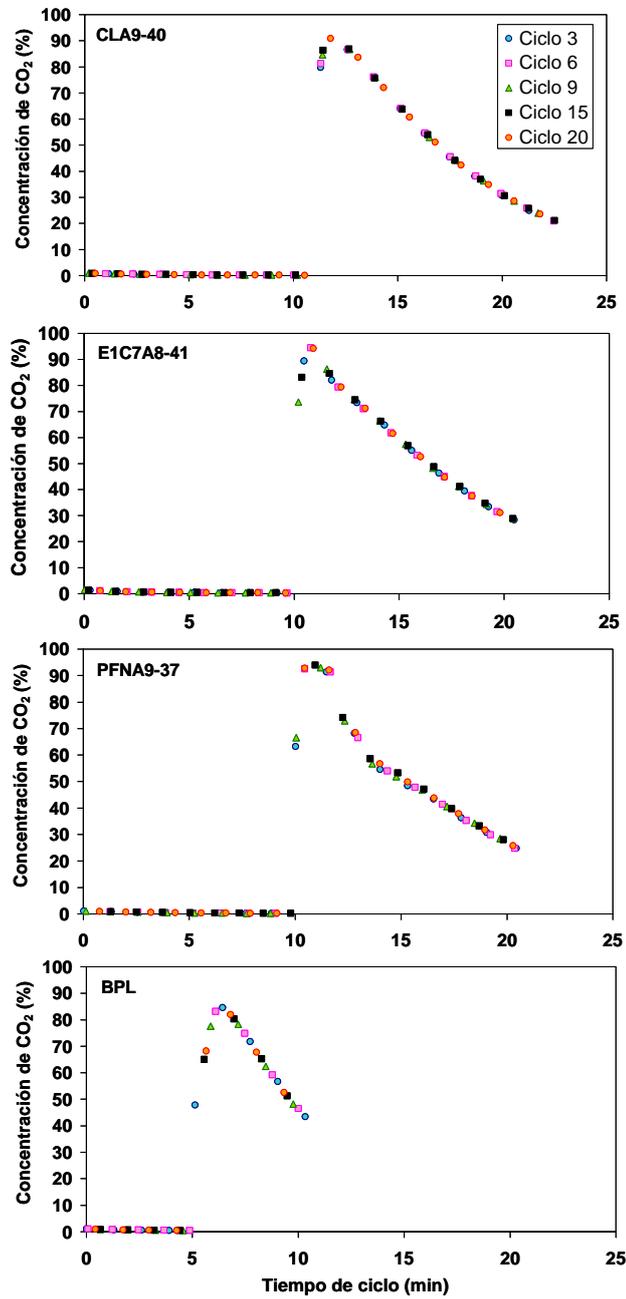


Figura 5.12. Evolución de CO₂ en las etapas de adsorción y desorción en los experimentos PTSA realizados a 45 °C.

La Figura 5.13 muestra las evoluciones de la capacidad de trabajo y de la productividad de cada adsorbente, obtenidas a 25 °C, con el número de ciclos. Se observa que tanto la capacidad de trabajo como la productividad, se mantienen aproximadamente constantes a lo largo de los ciclos. Esto indica que los adsorbentes no pierden actividad, ni se deterioran sus propiedades, cuando son sometidos a experimentos cíclicos de adsorción-desorción de manera continua. Por claridad en la exposición de los resultados se han presentado solamente los 10 primeros ciclos, aunque el comportamiento se mantuvo durante todo el experimento (mínimo 25 ciclos), e incluso en experimentos posteriores llevados a cabo con los mismos lechos adsorbentes.

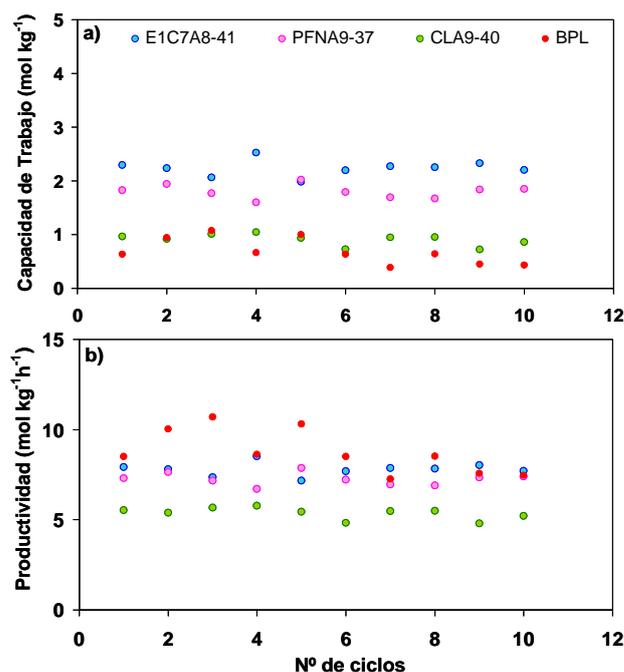


Figura 5.13. Variación de la capacidad de trabajo (a) y de la productividad (b) durante los 10 primeros ciclos PTSA a 25 °C, de los carbones activados preparados a partir de resinas fenólicas y del carbón activado comercial BPL.

En la Tabla 5.6 se muestran los valores de la recuperación de CO₂, así como de pureza de refinado y extracto, y las capacidades de trabajo y productividades de cada adsorbente para los experimentos realizados a 25 °C. Dichos valores se han estimado como promedio de los valores obtenidos para cada adsorbente en cada ciclo del experimento.

El valor promedio de la recuperación de CO₂ obtenida tras la etapa de desorción se sitúa en torno al 50 %, aunque la muestra CLA9-40 presenta un índice de recuperación de CO₂ inferior (35 %). Respecto a la productividad del proceso, el valor más elevado corresponde al carbón activado BPL (8,8 mol kg⁻¹h⁻¹), seguido de E1C7A8-41 (7,8 mol kg⁻¹ h⁻¹), y PFNA9-37 (7,2 mol kg⁻¹ h⁻¹). El adsorbente CLA9-40 presenta el valor de productividad menor (5,6 mol CO₂ kg⁻¹ h⁻¹).

Recuperación de CO₂ y productividad están estrechamente relacionadas, ya que en ambos casos se hace referencia al CO₂ que abandona el lecho durante la etapa de desorción. El incremento en la productividad de BPL respecto a PFNA9-37 y E1C7A8-41, que presentaban recuperaciones de CO₂ similares, es debido al tiempo de ciclo menor de BPL.

Tabla 5.6. Valores promedio de los parámetros obtenidos a partir de los experimentos cíclicos PTSA de adsorción-desorción a 25 °C para los adsorbentes estudiados

| Muestra | Recuperación de CO ₂ | Productividad | Capacidad de trabajo | Pureza extracto (CO ₂) | Pureza Refinado (H ₂) |
|-----------|---------------------------------|--|--------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| | % | mol CO ₂ kg ⁻¹ h ⁻¹ | mol CO ₂ kg ⁻¹ | % | % |
| CLA9-40 | 35 | 5,3 | 0,9 | 90,8 | 82,3 |
| PFNA9-37 | 49 | 7,2 | 1,8 | 93,3 | 96,7 |
| E1C7A8-41 | 51 | 7,8 | 2,2 | 91,0 | 98,3 |
| BPL | 49 | 8,8 | 0,7 | 93,4 | 90,0 |

La capacidad de trabajo de un lecho adsorbente, como ya se ha indicado, viene determinada por la diferencia entre los moles de CO₂

adsorbidos en las etapas de adsorción y de desorción. Una vez alcanzado el estado cíclico estacionario (a partir del segundo ciclo), esta diferencia se corresponde con la cantidad de CO₂ que se readsorbe durante cada etapa de adsorción, o lo que es lo mismo, con la cantidad de CO₂ que se desorbe en cada ciclo, la cual no considera el CO₂ retenido ni en el volumen muerto ni en los huecos inter e intraparticulares.

El adsorbente E1C7A8-41 presenta la capacidad de trabajo mayor de los cuatro adsorbentes estudiados, 2,2 mol kg⁻¹, y el carbón activado BPL muestra un valor muy inferior al resto de adsorbentes (0,7 mol kg⁻¹). CLA9-40 también presenta una capacidad de trabajo relativamente baja (0,9 mol kg⁻¹). En este caso, para adsorber una misma cantidad de CO₂ se necesita menos cantidad de muestra E1C7A8-41 que de CLA9-40 o de BPL. La muestra PFNA9-37 presenta una capacidad de trabajo, 1,80 mol kg⁻¹, que no dista mucho de E1C7A8-41.

Si se comparan los valores promedio de la capacidad de trabajo obtenidos a partir de estos *ciclos cortos* (Tabla 5.6), con la capacidad de los adsorbentes evaluada en los *ciclos largos* (Tabla 5.3), se observa que existe una disminución significativa de la capacidad de los lechos de adsorbente durante los ciclos cortos, debido a que los tiempos de las etapas de adsorción y desorción son menores, y nunca se llega ni a saturar el lecho adsorbente para alcanzar su capacidad límite de adsorción, ni a regenerarlo por completo. De esta manera, la capacidad de trabajo se puede expresar como una fracción o porcentaje de la capacidad máxima de cada adsorbente. El adsorbente que presenta un porcentaje mayor de capacidad de trabajo respecto de la capacidad máxima es E1C7A8-41, cuya capacidad de trabajo supone el 37 % de la capacidad máxima, determinada a partir de las curvas de ruptura en los experimentos cíclicos realizados a 25 °C. Le sigue PFNA9-37, con un 28 % de capacidad de trabajo respecto de la capacidad máxima. BPL es el adsorbente que presenta una pérdida de capacidad mayor

ya que su capacidad de trabajo representa el 12 % de la capacidad máxima a 25 °C.

Por otro lado, se han obtenido valores elevados de pureza del extracto y refinado, sobre todo en la muestra E1C7A8-41, en la que se alcanza una pureza de H₂ del 98 % (base libre de N₂). Las purezas del extracto (CO₂) se sitúan en torno al 91-93 % (base libre de N₂).

La Tabla 5.7 muestra los resultados obtenidos a partir de los experimentos cíclicos realizados a 45 °C.

Tabla 5.7. Valores promedio de los parámetros obtenidos a partir de los experimentos cíclicos PTSA de adsorción-desorción a 45 °C para los adsorbentes estudiados

| Muestra | Recuperación de CO ₂ | Productividad | Capacidad de trabajo | Pureza extracto (CO ₂) | Pureza Refinado (H ₂) |
|-----------|---------------------------------|--|--------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| | % | mol CO ₂ kg ⁻¹ h ⁻¹ | mol CO ₂ kg ⁻¹ | % | % |
| CLA9-40 | 37 | 5,6 | 1,3 | 92,6 | 98,8 |
| PFNA9-37 | 55 | 8,6 | 2,0 | 92,0 | 98,2 |
| E1C7A8-41 | 48 | 7,3 | 1,6 | 93,1 | 98,7 |
| BPL | 43 | 7,7 | 0,3 | 91,9 | 74,0 |

En general, la recuperación media de CO₂ en la etapa de desorción de los experimentos llevados a cabo a 45 °C varía entre el 37 y el 55 %. El adsorbente PFNA9-37 presentó los mejores resultados en cuanto a recuperación de CO₂, productividad y capacidad de trabajo en los experimentos realizados a 45 °C. El carbón activado BPL sigue manteniendo una capacidad de trabajo y purezas de extracto y refinado bajas, pero mantiene valores intermedios de recuperación y productividad. Por su parte, E1C7A8-41 sigue presentando unos valores elevados de capacidad de trabajo, purezas de extracto y refinado, recuperación de CO₂ y productividad.

En la pureza de las corrientes de extracto y refinado intervienen factores de diseño del proceso, tales como posibles recirculaciones de la corriente de H_2 para obtener una pureza mayor, un número más elevado de etapas en el proceso, control de la velocidad del gas y tiempo de alimentación, etc. En general se obtienen purezas del 93 % para el extracto (CO_2) y del 98 % para el refinado (H_2), salvo en los experimentos llevados a cabo con BPL, donde se observa que la pureza de esta última corriente dista bastante de la obtenida para los demás adsorbentes (74 % de pureza de H_2).

La capacidad de trabajo del adsorbente PFNA9-37 supone el 35 % de la capacidad máxima a 45 °C. En el caso de E1C7A8-41 supone el 30 %, y para CLA9-40 el 24 %. El carbón activado BPL presenta la capacidad de trabajo menor, y esta tan sólo representa el 8 % de la capacidad máxima.

Los resultados obtenidos en estos experimentos cíclicos PTSA para los adsorbentes preparados a partir de resina fenólica son muy prometedores, particularmente en comparación con el carbón activado comercial Calgon BPL. La configuración en tres etapas con la que se ha trabajado no permite maximizar los parámetros característicos de los ciclos PTSA, pero proporciona información valiosa con vistas al diseño y optimización de un proceso cíclico PSA para captura de CO_2 precombustión.

5.3. DISEÑO DE UN PROCESO PSA PARA CAPTURA DE CO_2 PRECOMBUSTIÓN

El diseño de un proceso PSA para separación de gases precombustión, plantea retos adicionales en comparación con la tecnología postcombustión. Esta complejidad es debida a que en precombustión el objetivo es obtener una pureza elevada, en torno al 90-95 %, tanto del extracto, compuesto mayoritariamente por CO_2 que debe ser transportado a un emplazamiento seguro para su almacenamiento, como del refinado, mayoritariamente H_2 destinado a uso industrial. Sin embargo, en la

tecnología postcombustión, en la que se separa CO₂ de los gases de chimenea, el objetivo es obtener unos valores elevados de pureza y recuperación de CO₂.

La tecnología PSA aplicada a la purificación de H₂ se centra en la producción de H₂ de alta pureza y considera el CO₂, junto con otras impurezas, como una corriente residual. Distintos investigadores han trabajado en el desarrollo, mejora y optimización de nuevas configuraciones PSA para la purificación de H₂ y la separación de CO₂ (ver Apartado 5.1.3). Sin embargo, en todos los casos, el componente de interés en la mezcla gaseosa sigue siendo el H₂ (adsorbato débil) mientras que el CO₂ (adsorbato fuerte) abandona el lecho diluido en la corriente producto.

Existen pocas referencias en la literatura sobre ciclos PSA para purificación del CO₂ producido en un proceso de reformado o gasificación (condiciones de gas precombustión). Schell *et al.* [SCHELL, 2009] plantearon un proceso PSA de doble reflujo (*dual-reflux PSA*) que permitía obtener tanto el producto ligero (H₂) como el pesado (CO₂) con pureza elevada. Xiao *et al.* [XIAO, 2009] propusieron un proceso VSA con dos lechos y ocho etapas, que permitía recuperar más del 90 % de CO₂ con una pureza del 95 %, a partir de una alimentación compuesta por 21,5 % de CO₂ y 76,8 % de H₂. Por su parte, la compañía Air Products ha desarrollado el proceso *Gemini* para producir simultáneamente CO₂ y H₂ con alta pureza y recuperación [SIRCAR, 1979]. El proceso consta de nueve lechos, seis adsorben selectivamente CO₂ y los otros tres purifican H₂. Aunque ambos tipos de lechos siguen secuencias de operación diferentes, durante la etapa de adsorción un lecho de CO₂ y otro de H₂ se conectan en serie [SIRCAR, 1988]. Recientemente, Agarwal *et al.* [AGARWAL, 2010] han propuesto un método de simulación basado en una superestructura (*superstructure-based approach*), para el diseño y optimización de nuevos ciclos PSA para captura de CO₂ precombustión.

El diseño de un proceso PSA para una aplicación determinada requiere un enorme esfuerzo experimental, dada la complejidad inherente a un proceso en el que se suceden etapas cíclicas no estacionarias en secuencias interconectadas. La utilización de datos obtenidos en el laboratorio o a escala semi-piloto, es una etapa crucial para complementar la simulación mediante métodos de cálculo computacional. En el caso de captura de CO₂ precombustión se está trabajando en el diseño y optimización de nuevos ciclos, que permitan la obtención de H₂ y CO₂ con elevados valores de pureza y recuperación.

**6. SÍNTESIS DE POLÍMEROS ORGÁNICOS
HIPERENTRECRUZADOS (HCPS) PARA LA
CAPTURA DE CO₂ PRECOMBUSTIÓN**

En este capítulo se describe el trabajo llevado a cabo durante la síntesis, así como la caracterización química y textural de las llamadas redes de polímeros orgánicos hiperentrecruzados (*Hypercrosslinked Organic Polymers Networks*, denominados en este trabajo a partir de ahora como HCPs). Estos materiales se sintetizaron durante una estancia en el Departamento de Química de la Universidad de Liverpool, mediante la copolimerización de p-dicloroxileno (p-DCX) y 4-4'-bis (clorometil)-1-1'-bifenil (BCMBP).

También se incluyen en este capítulo los resultados de captura de CO₂ obtenidos con los HCPs, y que han sido determinados a presión atmosférica en una termobalanza, y a presiones elevadas mediante una balanza de suspensión magnética (Rubotherm-VTI). Además, se han relacionado las capacidades de captura de CO₂ de esta familia de polímeros con sus propiedades texturales, y se han recopilado resultados de las capacidades de adsorción de CO₂ de diferentes materiales, con el fin de establecer una comparación con los HCPs.

6.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS HCP

Los polímeros orgánicos comunes se caracterizan por presentar libertad conformacional y rotacional, y estructuras con un empaquetamiento eficiente, lo cual implica que no poseen valores elevados de áreas superficiales. Recientemente, se han desarrollado los llamados polímeros orgánicos hiperentrecruzados (HCPs) que presentan una estructura rígida porosa, y valores elevados de área superficial.

Los polímeros HCP exhiben unas elevadas microporosidad y mesoporosidad, y unos valores de superficie BET de hasta 1.970 m² g⁻¹. Dichos polímeros constituyen una familia de materiales porosos de baja densidad con un excelente desarrollo textural [DAVANKOV, 1971; DAVANKOV, 1990; LEE, 2006; SIDOROV, 1999; TSYURUPA, 2002; 2006].

Existen varias clases de polímeros orgánicos microporosos (MOPs, acrónimo del inglés *Microporous Organic Polymers*) [SCHRÖDER, 2010] entre los que se incluyen los HCPs [DAVANKOV, 1990; LEE, 2006; TSYURUPA, 2002; 2006; WOOD, 2007]. Así, se pueden mencionar los polímeros con microporosidad intrínseca (PIMs, acrónimo del inglés *Polymers of Intrinsic Microporosity*) [MCKEOWN, 2006a; MCKEOWN, 2005], los polímeros microporosos conjugados (CMPs, acrónimo del inglés *Conjugated Microporous Polymers*) [COOPER, 2009; DAWSON, 2009; JIANG, 2007; STOCKEL, 2009], o las redes orgánicas covalentes (COFs, acrónimo del inglés *Covalent Organic Frameworks*) [FURUKAWA, 2009]. Los MOPs pueden clasificarse en amorfos (HCPs, PIMs y CMPs), y cristalinos (COFs) [SCHRÖDER, 2010]. Una de las ventajas que presentan los MOPs frente a otros materiales, como pueden ser las redes metalorgánicas (MOFs, acrónimo del inglés *Metal Organic Frameworks*), zeolitas y carbones activados, es la amplia variedad de métodos para su síntesis [DAWSON, 2009].

La porosidad permanente en los HCPs es el resultado de las reacciones de entrecruzamiento (*crosslinking reactions*), que previenen el colapso de las cadenas poliméricas y la producción de materiales densos y ausentes de porosidad [DAVANKOV, 2000; PASTUKHOV, 1999].

Los HCPs más conocidos y estudiados son las resinas tipo Davankov, que se obtienen por entrecruzamientos de las redes de poliestireno [DAVANKOV, 1971; DAVANKOV, 1990; SIDOROV, 1999]. Dichos materiales pueden presentar un área BET de hasta $2.090 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [AHN, 2006] y han sido utilizados como sorbentes de vapores orgánicos [PODLESNYUK, 1999], para la recuperación de compuestos orgánicos en medios acuosos [LI, 2002], y en cromatografía [PENNER, 1999].

6.1.1. SÍNTESIS DE LOS POLÍMEROS HCP

Se han sintetizado siete polímeros orgánicos microporosos mediante la condensación de dos monómeros: dicloroxileno (DCX) y 4-4'-bis(clorometil)-1-1'-bifenil (BCMBP). La síntesis se llevó a cabo utilizando dicloroetano como disolvente [WOOD, 2007], además se utilizaron para la síntesis otros disolventes orgánicos, como ciclohexano, n-hexano y dodecano.

El objetivo de este trabajo consistió en la optimización del procedimiento de síntesis, a partir de los resultados previos obtenidos por el grupo de la Universidad de Liverpool, así como la utilización de un procedimiento más respetuoso con el Medio Ambiente. También se evaluó el efecto de la utilización de disolventes alternativos al dicloroetano. En la Tabla 6.1 se indican las cantidades de los compuestos utilizados en la síntesis de los HCPs, y en la Figura 6.1 se muestra la estructura química de los monómeros usados.

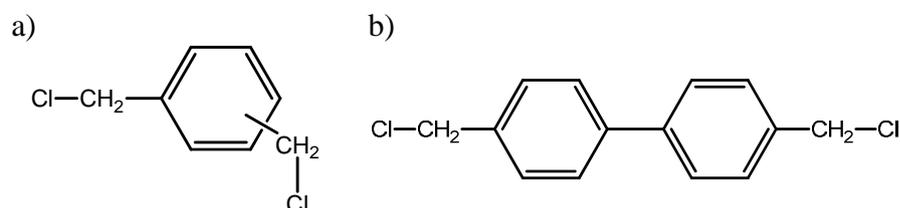


Figura 6.1. Monómeros utilizados para la síntesis de los HCPs: a) DCX: alfa-alfa'-dicloro-p-xileno y b) BCMBP: 4,4'-bis (clorometil)-1-1'-bifenil.

El procedimiento de síntesis de los HCPs consistió en añadir una disolución de catalizador (FeCl₃ diluido en dicloroetano anhidro), a la mezcla de los monómeros DCX y BCMBP, todo ello bajo una atmósfera inerte de N₂, y según las proporciones que se indican en la Tabla 6.1. La mezcla resultante se mantuvo en agitación y se calentó a una temperatura de 80 °C durante 18 h. El precipitado resultante, de color marrón, se lavó con agua destilada y metanol (eliminación de impurezas, restos de catalizador),

hasta que el disolvente sobrante presentó un color cada vez más translúcido. Por último, el precipitado se lavó con dietiléter, y se procedió a su secado en un horno de vacío durante 24 h, a una temperatura de 60 °C.

Tabla 6.1. Compuestos usados en la síntesis de los polímeros HCPs (proporciones de los monómeros en % mol/mol)

| Muestra | DCX | BCMBP | DCX | BCMBP | FeCl ₃ | Dicloro- etano | Ciclo- hexano | n- hexano | Dodecano |
|---------|-----|-------|-------|-------|-------------------|-------------------|------------------|--------------|----------|
| | (%) | (%) | (g) | (g) | (g) | (mL) | (mL) | (mL) | (mL) |
| 1 | 0 | 100 | 0,000 | 1,069 | 0,696 | 10 | - | - | - |
| 2 | 25 | 75 | 0,188 | 0,804 | 0,688 | 10 | - | - | - |
| 3 | 50 | 50 | 0,380 | 0,537 | 0,699 | 10 | - | - | - |
| 4 | 75 | 25 | 0,570 | 0,269 | 0,704 | 10 | - | - | - |
| 5 | 25 | 75 | 0,185 | 0,806 | 0,687 | - | 10 | - | - |
| 6 | 25 | 75 | 0,187 | 0,806 | 0,708 | - | - | 10 | - |
| 7 | 25 | 75 | 0,189 | 0,806 | 0,690 | - | - | - | 10 |

6.1.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS HCP

6.1.2.1. Caracterización química

La caracterización química de los polímeros se llevó a cabo mediante el microanálisis elemental de carbono (C) e hidrógeno (H), presentado en la Tabla 6.2.

Los HCPs contienen principalmente carbono (80-86 %). Se observa una cierta similitud en la composición química en todos los polímeros sintetizados, aunque existen algunas diferencias. Por ejemplo, el polímero 5 (sintetizado con ciclo-hexano como disolvente orgánico) es el que presenta la menor relación C/H (12,8) y, en contraposición, el polímero 2 es el que mayor relación C/H posee (16,4). Otros autores han demostrado que el disolvente ejerce un gran efecto en la síntesis de materiales microporosos

[DAWSON, 2010]. Este comportamiento puede ser atribuido a solubilidades mejores de los monómeros, lo cual propicia una mayor reactividad. En este caso, el disolvente polar aprótico, dicloroetano, es el que más favorece la reacción de formación del producto final debido a su polaridad. El mayor porcentaje de carbono así como de la relación C/H de los polímeros 1-4, comparado con el presentado por los polímeros 5-7, puede ser indicativo de altos grados de condensación. Los materiales con mayor grado de condensación tienen menos capacidad para el colapso y la densificación, y deberían alcanzar mayores niveles de microporosidad.

Tabla 6.2. Características químicas de los HCPs

| Muestra | C/H | Microanálisis elemental (% masa, bs) | |
|---------|------|--------------------------------------|-----|
| | | C | H |
| 1 | 16,0 | 83,7 | 5,2 |
| 2 | 16,4 | 86,3 | 5,3 |
| 3 | 15,7 | 83,1 | 5,3 |
| 4 | 15,3 | 81,6 | 5,3 |
| 5 | 12,8 | 78,4 | 6,1 |
| 6 | 15,3 | 81,0 | 5,3 |
| 7 | 14,4 | 79,5 | 5,5 |

bs: base seca

6.1.2.2. Caracterización textural

Para la caracterización textural de los HCPs se determinaron las isotermas de adsorción de N₂ y CO₂ a -196 °C y 0 °C, respectivamente, así como las densidades de helio. En la Figura 6.2 se muestran las isotermas de adsorción de N₂ y CO₂ y en la Tabla 6.3 se resumen los parámetros texturales calculados a partir de dichas isotermas. El área superficial (S_{BET}) se estimó en el rango de presiones relativas comprendido entre 0,00003-0,3. El volumen total de poros (V_p) se determinó mediante la *Regla de Gurvistch*

($p/p^0 = 0,99$) [MARTÍN-MARTÍNEZ, 1990]. Por otro lado, el volumen de mesoporos se obtuvo mediante la aplicación de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, acrónimo del inglés *Density Functional Theory*), asumiendo poros de geometría cilíndrica [OLIVIER, 2000]. El volumen total de microporos estimado a partir de la isoterma de N_2 a presiones relativas $< 0,1$, W_{0,N_2} , y el volumen de microporos estrechos estimado a partir de la isoterma de CO_2 a presiones relativas $< 0,01$, W_{0,CO_2} , se calcularon aplicando la ecuación de Dubinin-Radushkevich (D-R) [DUBININ, 1989] a las isotermas de adsorción de N_2 y CO_2 (asumiendo coeficientes de afinidad de 0,33 para el N_2 , y de 0,36 para el CO_2). El tamaño medio de microporos estrechos, L_{0,CO_2} , se calculó aplicando la relación de Stoeckli-Ballerini a las isotermas de adsorción de CO_2 [STOECKLI, 1991].

Los polímeros HCP 1 a 4 exhiben isotermas de adsorción de N_2 de tipo IV, de acuerdo con la clasificación BDDT [BRUNAUER, 1940]. Estas isotermas se caracterizan por la presencia de un bucle de histéresis a presiones relativas por encima de 0,4. El bucle de histéresis indica la presencia de mesoporosidad.

Se observan grandes similitudes en las isotermas de adsorción de N_2 de todos los polímeros HCP hasta presiones relativas de 0,4 (Figura 6.2a). Sin embargo, a presiones relativas mayores, los bucles de histéresis son diferentes, lo que implica que las muestras presentan distinta mesoporosidad. Las muestras 5, 6 y 7 presentan una adsorción de N_2 prácticamente despreciable, mientras que el polímero 4 es el que más volumen de N_2 adsorbe.

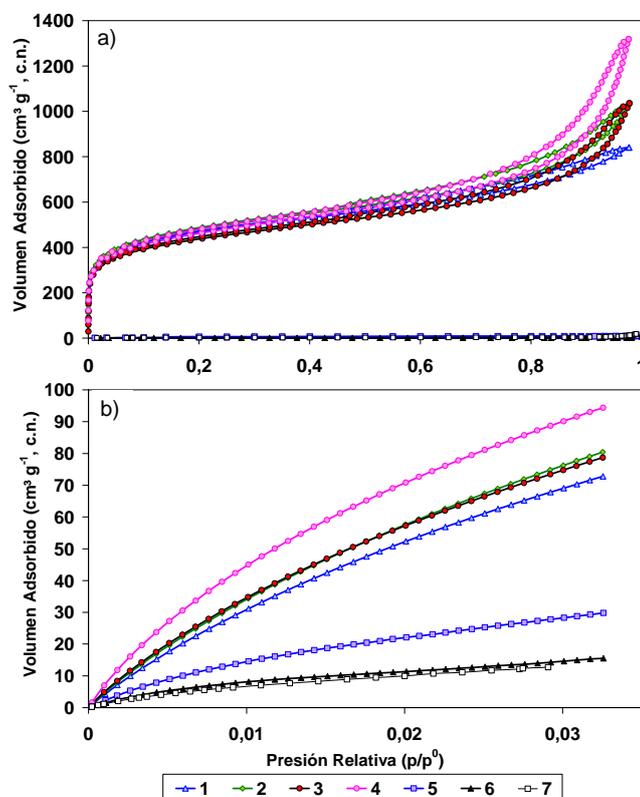


Figura 6.2. Isotermas de adsorción de: a) N₂ a -196 °C y b) CO₂ a 0 °C.

La Figura 6.2b muestra las isotermas de adsorción de CO₂ para los HCPs. Dichas isotermas, a presiones subatmosféricas, permiten evaluar la microporosidad con tamaño de poro menor de 1 nm, lo que se conoce como microporosidad estrecha. De este modo, a partir de las diferencias en el volumen de CO₂ adsorbido y de la forma de dichas isotermas, se puede obtener información acerca de dicha microporosidad. Los polímeros 5, 6 y 7 presentan una adsorción baja de CO₂, presentando la isoterma un grado de curvatura elevado, lo cual es indicativo de una distribución estrecha de microporosidad de < 1nm.

Las isotermas de CO₂ de los polímeros 1 a 4 son muy similares, y se caracterizan por unas pendientes más acusadas que en el caso de los

polímeros 5-7. Por tanto, las distribuciones de microporos estrechos son más anchas o, lo que es lo mismo, la amplitud del rango de tamaño de los microporos más estrechos es mayor. El polímero 4 es el que presenta el volumen mayor de CO₂ adsorbido.

Los parámetros texturales calculados a partir de las isotermas de adsorción de N₂ y CO₂ se resumen en la Tabla 6.3. Las densidades de helio se midieron a 35 °C, obteniéndose un valor medio para todos los polímeros HCP de 1 g cm⁻³. Dichos valores de densidad son bastante más bajos que los que presentan los polímeros convencionales, y los carbones activados a partir de resina fenol-formaldehído.

Tabla 6.3. Densidad de helio, y parámetros texturales calculados a partir de las isotermas de adsorción de N₂ y CO₂ a -196 °C y 0 °C, respectivamente

| Muestra | ρ_{He} | $W_{0,\text{N}_2}/V_p$ | V_{meso}/V_p | Adsorción N ₂ a -196 °C | | | Adsorción CO ₂ a 0 °C | | |
|---------|--------------------|------------------------|-----------------------|------------------------------------|-------|-------------------|----------------------------------|---------------------|---------------------|
| | | | | S_{BET} | V_p | V_{meso} | W_{0,N_2} | W_{0,CO_2} | L_{0,CO_2} |
| 1 | 1,04 | 0,52 | 0,40 | 1.646 | 1,26 | 0,51 | 0,66 | 0,27 | 0,90 |
| 2 | 0,93 | 0,44 | 0,34 | 1.684 | 1,47 | 0,50 | 0,64 | 0,29 | 0,91 |
| 3 | 1,03 | 0,42 | 0,28 | 1.531 | 1,44 | 0,40 | 0,60 | 0,28 | 0,89 |
| 4 | 1,09 | 0,34 | 0,19 | 1.642 | 1,74 | 0,33 | 0,59 | 0,31 | 0,85 |
| 5 | 0,93 | – | – | 13 | 0,02 | – | – | 0,13 | 0,89 |
| 6 | 1,09 | – | – | 3 | 0,01 | – | – | 0,06 | 0,79 |
| 7 | 1,13 | – | – | 9 | 0,02 | – | – | 0,05 | 0,81 |

ρ_{He} (g cm⁻³): densidad de helio; S_{BET} (m² g⁻¹): área superficial BET; V_p (cm³ g⁻¹): volumen total de poros; V_{meso} (cm³ g⁻¹): volumen de mesoporos (método híbrido DFT); W_{0,N_2} (cm³ g⁻¹): volumen total de microporos a $p/p^0 < 0,1$ (ecuación de DR); W_{0,CO_2} (cm³ g⁻¹): volumen de microporos estrechos a $p/p^0 < 0,01$ (ecuación de DR); L_{0,CO_2} (nm): tamaño medio de microporo estrecho (relación de Stoeckli-Ballerini).

Los HCPs sintetizados utilizando hexano, ciclohexano y dodecano como disolvente (polímeros 5, 6 y 7), presentan valores muy bajos del volumen total de poros, y de la superficie BET. Los polímeros 1 a 4, sintetizados con dicloroetano, muestran unos valores mucho más elevados de ambos parámetros, siendo la superficie BET (S_{BET}) del orden de

1.600 m² g⁻¹, y el volumen de microporos, W_{0,N_2} , de 0,6 cm³ g⁻¹. Los valores del volumen de mesoporos (tamaños de poro entre 2 y 50 nm), muestran una variación mayor con valores comprendidos entre 0,33 y 0,51 cm³ g⁻¹. Respecto a los parámetros obtenidos a partir de las isothermas de adsorción de CO₂, en la Tabla 6.3 se puede observar que el volumen de microporos estrechos, W_{0,CO_2} , se sitúa en torno a 0,3 cm³ g⁻¹ y que el tamaño medio de microporo estrecho, L_{0,CO_2} , es de 0,8 - 0,9 nm. Se trata de materiales con una densidad muy baja, muy microporosos, y con un tamaño medio de microporos centrado en los supermicroporos.

Los polímeros 5-7, sin embargo, presentan valores de W_{0,CO_2} muy inferiores a los HCPs preparados con dicloroetano (1-4). A partir de estos resultados se puede concluir que la utilización de alcanos como disolventes durante la síntesis de HCPs en lugar de dicloroetano, no favorece el desarrollo textural de los polímeros.

La relación entre el volumen de microporos determinados mediante la isoterma de adsorción de N₂ y el volumen total de poros, $W_{0,N_2}/V_p$, indica la proporción del volumen de microporos que presentan las muestras. El polímero 1 es el que mayor relación $W_{0,N_2}/V_p$ presenta, 0,52. Por otra parte, la relación DCX/BCMBP empleada para la síntesis (ver Tabla 6.1), está relacionada con el desarrollo de la mesoporosidad en los polímeros, ya que esta mesoporosidad disminuye a medida que aumenta la relación DCX/BCMBP (orden creciente del polímero 1 al 4).

La Figura 6.3 muestra la distribución de tamaños de poro, determinada por el método híbrido DFT, asumiendo geometría de poro cilíndrica en estructura tipo arcilla. En general, los polímeros presentan una distribución de tamaños de poro con un máximo centrado en el rango de los supermicroporos (2 nm > tamaño de microporo > 0,7 nm); por otra parte, aplicando la relación de Stoeckli-Ballerini a las isothermas de adsorción de

CO₂ (véase Tabla 6.3), se obtuvieron unos valores de tamaño medio de microporos estrechos que oscilan entre 0,8 - 0,9 nm.

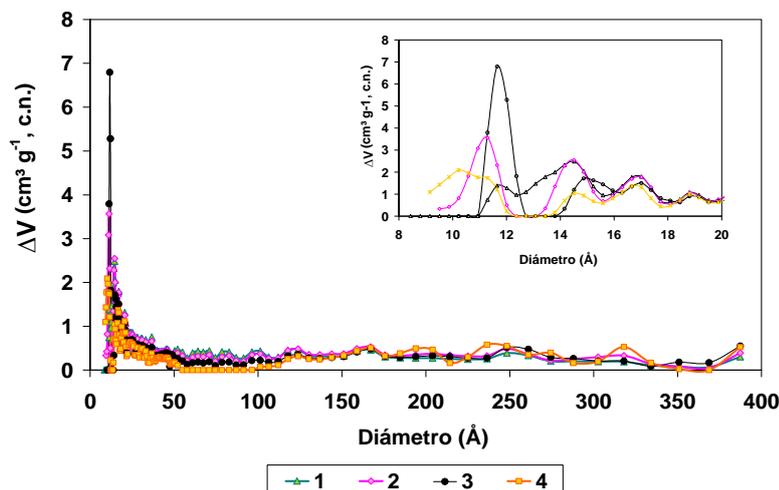


Figura 6.3. Distribución de tamaño de poro de los polímeros HCP (recuadro: detalle de la región de los microporos).

6.1.2.3. Calores isostéricos de adsorción

El estudio energético del proceso de adsorción de un gas, es una etapa obligada para conocer el comportamiento de un adsorbente, en los procesos cíclicos de separación de mezclas gaseosas. En este sentido, el calor isostérico de adsorción ($\Delta H = Q_{st}$), se define como la diferencia de entalpía del adsorbato entre la fase gas y la fase adsorbida, y representa una medida de las fuerzas de interacción entre adsorbato y adsorbente. Las energías de interacción gas-sólido en los adsorbentes microporosos, constituyen un factor clave para entender el equilibrio de adsorción. Por ello, el valor del calor de adsorción, Q_{st} , es muy importante para el diseño de los procesos de adsorción, ya que el calor desprendido durante el proceso de adsorción aumenta ligeramente la temperatura del adsorbente, afectando tanto el equilibrio como la cinética de adsorción y, por ende, la eficacia de la separación [SIRCAR, 2005].

El calor isostérico de adsorción de los componentes de una mezcla de gases, es una variable importante para describir el proceso de adsorción [MOHR, 1999], y es la clave para desarrollar procesos de separación de gases, como los procesos cíclicos PSA [HARTZOG, 1995; SIRCAR, 1991].

El calor de adsorción puede ser considerado como un indicador de la heterogeneidad energética de un adsorbente. Para un adsorbente con una superficie energéticamente homogénea, el calor isostérico de adsorción de un gas puro no depende de la cantidad de adsorbato. Cuando el adsorbente es energéticamente heterogéneo, el calor isostérico de adsorción puede o bien aumentar, o bien disminuir con el incremento de la cantidad de gas adsorbida. En el primer caso, el aumento se justificaría por las fuertes interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas [SIRCAR, 1999]. La heterogeneidad energética es el factor principal que determina la selectividad de un adsorbente para una especie en particular, como una función de la temperatura, presión y composición [PAN, 1998b]. La heterogeneidad energética de un adsorbente depende de la distribución de micro y mesoporos de diferente forma y tamaño, así como de la distribución de sitios de adsorción de diferente naturaleza química (polaridad) dentro de los poros.

Los calores de adsorción están relacionados con las características energéticas de la superficie de los adsorbentes pero su determinación experimental es difícil, por lo que los calores de adsorción de los gases puros se obtienen habitualmente a partir de las isothermas de adsorción, mediante la aplicación de la ecuación de *Clausius Clapeyron* [DUNNE, 1996]:

$$\frac{\Delta H}{RT^2} = \left[\frac{\delta \ln P}{\delta T} \right]_q \quad (6.1)$$

En este apartado se presentan los calores isostéricos de adsorción, obtenidos a partir de las isothermas de adsorción de CO₂ realizadas a 0 y 25 °C. En la Figura 6.4 se muestra la variación de los calores isostéricos de

adsorción (kJ mol^{-1}) de los polímeros HCP 1-4, con el volumen de CO_2 adsorbido ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, c.n.).

Se puede observar en la Figura 6.4 que para valores bajos de los volúmenes de CO_2 adsorbido ($< 20 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$, c.n.), o grados de cobertura bajos, el comportamiento de los polímeros difiere. En el caso de los polímeros 3 y 4 el calor de adsorción aumenta ligeramente con el volumen de CO_2 adsorbido, decrece en el caso del polímero 2, y se mantiene constante para el polímero 1.

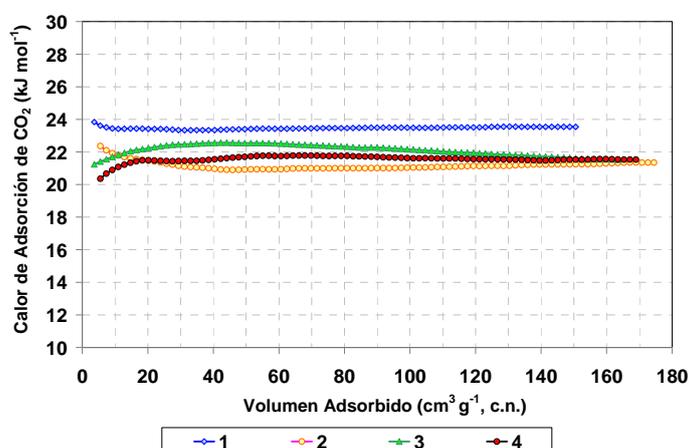


Figura 6.4. Calores isotéricos de adsorción de CO_2 en los polímeros HCP.

Este comportamiento puede deberse a las incertidumbres que presenta el método de medida, ya que las mediciones realizadas en los primeros puntos de las isothermas, a presiones relativas muy bajas, no son muy precisas en el caso de gases adsorbidos fuertemente [SIRCAR, 2002]. Por el contrario, a grados de cobertura mayores, los calores de adsorción presentan unos valores prácticamente constantes de aproximadamente 21 kJ mol^{-1} para los polímeros 2, 3 y 4, y de $23,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ para el polímero 1. Estos resultados indican que el fenómeno de adsorción tiene lugar en una superficie energéticamente homogénea.

6.2. CAPACIDAD DE CAPTURA DE CO₂ DE LOS POLÍMEROS HCP

Las capacidades de captura de CO₂ de los polímeros HCP se evaluaron tanto a presión atmosférica como a presiones de hasta 30 bar, y a una temperatura de 25 °C. El protocolo experimental seguido en cada caso ha sido detallado en el Capítulo 4.

6.2.1. CAPTURA DE CO₂ A PRESIÓN ATMOSFÉRICA

Los experimentos de captura de CO₂ a presión atmosférica se realizaron en una termobalanza Setaram (TAG 92), bajo un flujo de CO₂ puro de 50 mL min⁻¹. Las capacidades de captura de CO₂ representadas en la Figura 6.5 se han expresado en términos de masa de CO₂ adsorbido por masa de adsorbente libre de humedad, en tanto por ciento. Los polímeros HCP 1, 2, 3 y 4 presentan unos valores de capacidad de captura de CO₂ del orden del 7 % en masa. Por el contrario, las muestras 5, 6 y 7, presentan valores de CO₂ adsorbido inferiores al 2,5 %, en concordancia con el bajo desarrollo de sus características texturales.

Estas diferencias texturales y, consecuentemente, las diferentes capacidades de captura de CO₂ existentes entre los polímeros 1-4 y 5-7, son debidas principalmente al disolvente utilizado en la síntesis, en concordancia con los estudios previos que han demostrado el gran efecto del disolvente en la síntesis de polímeros microporosos [DAWSON, 2010]. Así, la utilización de un disolvente polar aprótico clorado, como ha sido dicloroetano, ha determinado las diferencias texturales respecto de los polímeros sintetizados con disolventes apolares, concretamente los alcanos: ciclohexano, n-hexano y dodecano.

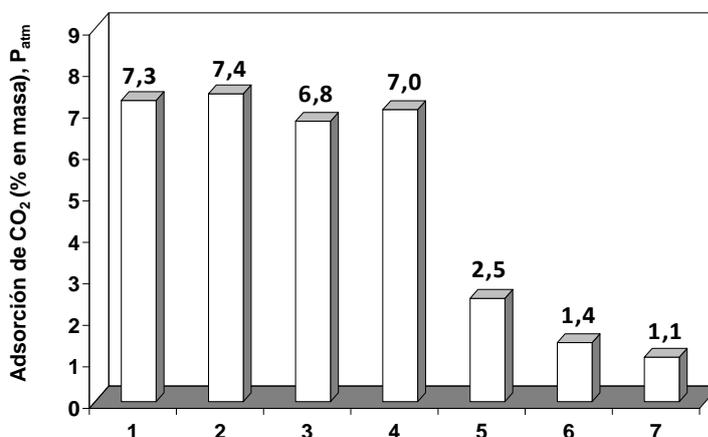


Figura 6.5. Capturas de CO₂ de los polímeros HCP, determinadas a 25 °C y presión atmosférica.

La síntesis llevada a cabo con dicloroetano, que es un buen solvente de clorocarbonos, favorece la reacción de los dos monómeros clorocarbonados implicados en la reacción [SHERRINGTON, 1998]. La polaridad de los disolventes juega un papel muy importante en la formación de los poros del material durante la síntesis, ya que se ha observado que a mayor grado de conversión o mayor grado de condensación (formación de redes en el polímero), es menos probable el colapso de la estructura polimérica, por lo tanto, se relaciona con mayores niveles de microporosidad [DAWSON, 2010].

Observando el análisis químico de los polímeros, concretamente en la relación C/H (Tabla 6.2), se ve que cuando la relación C/H es menor (que indica que hay menor grado de condensación o formación de redes en el polímero), existe un volumen de microporos menor (Tabla 6.3) y, consecuentemente, una capacidad de captura de CO₂ menor (Figura 6.5).

Por lo tanto, las diferencias entre los polímeros 1-4 y 5-7 están estrechamente relacionadas con la solvatación, o la falta de ella en los diferentes disolventes potencialmente porogénicos o favorecedores de la

reacción y de la estructura del polímero, tal y como indicaron Sherrington *et al.* en sus estudios relativos a polímeros [SHERRINGTON, 1998].

La adsorción de CO₂ a presión atmosférica es sensible a la variación del tamaño de los microporos [MARTÍN-MARTÍNEZ, 1995; VISHNYAKOV, 1999]. En este sentido, resultados de nuestro grupo de investigación han puesto de manifiesto que los tamaños de microporo menores de 0,7 nm, son los más adecuados para la adsorción de CO₂ a presión atmosférica en carbones activados [MARTÍN, 2010].

En la Figura 6.6 se presenta una correlación de la capacidad de captura de CO₂, con un parámetro textural fundamental en el proceso de adsorción de CO₂ a presión atmosférica, que es el volumen total de microporos estrechos (W_{0,CO_2}) estimado a partir de las isotermas de CO₂ a 0 °C, mediante la aplicación del método DR.

Con el objetivo de validar la correlación en general para los materiales carbonosos, se han incluido en la Figura 6.6 los resultados correspondientes a los carbones activados microporosos, preparados a partir de resina fenol-formaldehído (véase Capítulo 4) [MARTÍN, 2010]. Se observa que existe correlación entre la adsorción de CO₂ a presión atmosférica, y el volumen de microporos estrechos, W_{0,CO_2} .

Los polímeros HCP se sitúan por debajo de la línea de ajuste en la figura, esto indica que la capacidad de captura medida experimentalmente es menor que la que correspondería teóricamente, de acuerdo con el volumen de microporos estrechos, W_{0,CO_2} . Esta desviación es debida probablemente a la presencia de supermicroporos (2 nm > tamaño de microporo > 0,7 nm) en los HCPs. Sin embargo, los carbones activados procedentes de resina fenol-formaldehído se sitúan por encima de lo que corresponde con las estimaciones teóricas, debido a que el tamaño medio de los microporos en estos polímeros se sitúa fundamentalmente por debajo de 0,7 nm. Por lo

tanto, el tamaño de los microporos es determinante en la captura de CO₂ a presión atmosférica, tal y como se pudo observar en el Capítulo 4, Apartado 4.3, y la captura es mayor cuanto mayor es el volumen de microporos de tamaño menor.

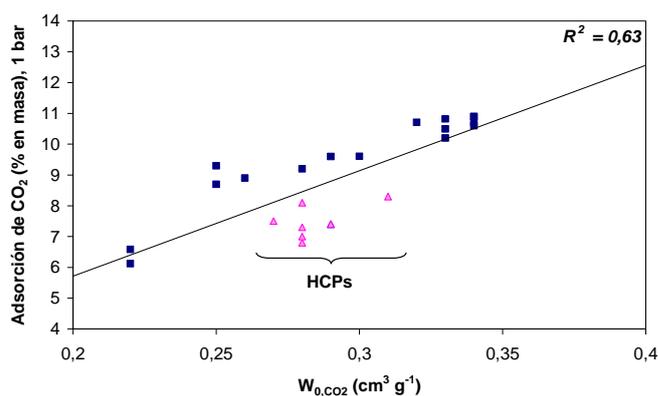


Figura 6.6. Captura de CO₂ a 1 bar y 25 °C en función del volumen de microporos estrechos, W_{0,CO_2} (triángulos: HCPs, cuadrados: carbones activados a partir de resina fenol-formaldehído).

6.2.2. CAPTURA DE CO₂ A PRESIONES ELEVADAS

La Figura 6.7 muestra las capturas de CO₂ a 25 °C y 30 bar, de los polímeros HCP que presentaron un mejor desarrollo textural (1 a 4).

Los experimentos llevados a cabo han puesto de manifiesto las elevadas capturas de CO₂ a presión, ya que se alcanzan valores superiores al 50 % en masa a 30 bar. La capacidad máxima de adsorción se corresponde con el polímero 1, que alcanza un valor de adsorción de CO₂ del 59 % en masa (13,4 mmol g⁻¹). El polímero 1 es el que presenta un calor de adsorción de CO₂ más elevado de la serie de HCPs (véase Figura 6.4), así como el valor mayor de W_{0,N_2} (véase Tabla 6.3). La capacidad de captura de CO₂ va disminuyendo hacia el polímero HCP-4, a la par que el volumen total de microporos, W_{0,N_2} .

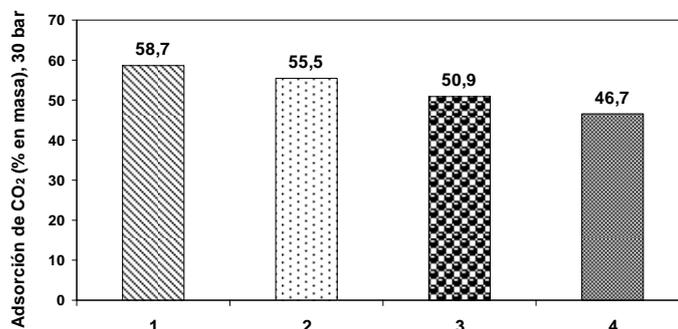


Figura 6.7. Captura de CO₂ de los polímeros 1 a 4, evaluada a 30 bar y 25 °C.

Al igual que en el apartado anterior, se ha correlacionado la captura de CO₂ con algunos de los parámetros texturales de los polímeros. Como se muestra en la Figura 6.8, se ha establecido la relación entre la captura de CO₂ a presión elevada y el volumen total de microporos, W_{0,N_2} . Para corroborar la tendencia observada en el Apartado 4.3, en los carbones activados a partir de resina, se han incluido los HCPs en la Figura 6.8. Se observa que la correlación positiva entre el volumen total de microporos y la captura de CO₂, se cumple también en los polímeros HCP. Por lo tanto, a presiones elevadas, existe una buena correlación lineal ($R^2 = 0,97$) entre la capacidad de captura de CO₂ y el volumen total de microporos, W_{0,N_2} . Esta tendencia se puede contrastar en la Tabla 6.3, donde el volumen total de microporos va en orden decreciente del polímero 1 al 4.

Se concluye que la captura de CO₂ a presiones elevadas depende del volumen total de microporos, no siendo determinante el tamaño de los mismos sobre la adsorción a presiones elevadas. Esto es debido a que bajo dichas condiciones, lo que prima y determina el valor final de captura de CO₂ es el llenado del máximo volumen del total de microporos, favorecido por la presión. Por lo tanto, el mayor o menor tamaño de éstos no determina la adsorción final de CO₂.

En la Figura 6.8 se observa además, que los polímeros HCP se sitúan en la región de la gráfica correspondiente a los valores de volúmenes totales de microporos más elevados, de ahí que presenten una captura superior (hasta 59 % en masa, a 30 bar y 25 °C), a la mostrada por los carbones activados preparados a partir de resinas fenólicas (hasta 40 % en masa, a 30 bar y 25 °C).

Estos polímeros HCP presentan unas capacidades de adsorción de CO₂ a 30 bar, considerablemente mayores que las obtenidas en la adsorción de H₂ (0,1 % en masa en el polímero 1, que fue el que más H₂ adsorbió bajo esas condiciones). Por lo tanto, se puede decir que los polímeros HCP presentan una selectividad muy elevada, y que son especialmente adecuados para la separación de CO₂ de mezclas CO₂/H₂, como sería el caso de la mezcla de gases precombustión, que provienen de la gasificación de carbón y/o biomasa y la posterior reacción WGS.

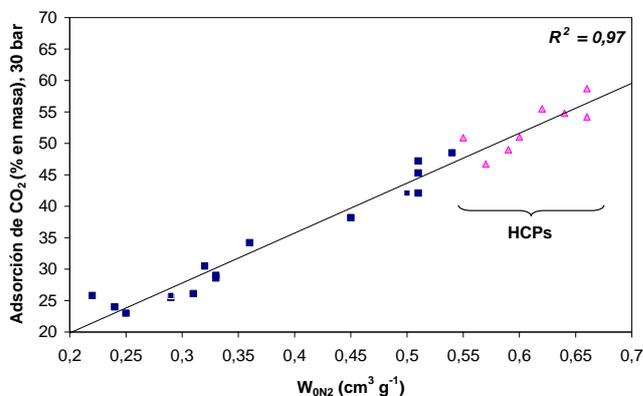


Figura 6.8. Correlación de la adsorción de CO₂ a 30 bar y 25 °C, con el volumen total de microporos, W_{0,N_2} (triángulos: HCPs, cuadrados: adsorbentes carbonosos) [Martín, 2010].

Si se compara la captura de CO₂ a presión atmosférica de los carbones activados preparados a partir de resina fenol-formaldehído con los polímeros HCP, se observa que las capturas son ligeramente mayores en los

carbones activados. Sin embargo, si se comparan los resultados de captura de CO₂ en condiciones de alta presión, se observan que las diferencias no sólo son bastante mayores, sino que ahora son los polímeros HCP los que presentan los valores de captura de CO₂ más elevados. Esto está relacionado, o se debe fundamentalmente a las características texturales expuestas en el Apartado 3.2.2.

En la Figura 6.6 se observa que a igualdad de volumen total de microporos estrechos, W_{0,CO_2} , la mayor captura de CO₂ a presión atmosférica en los carbones activados procedentes de resina, se atribuye al tamaño menor de estos microporos. Si bien a presión atmosférica los carbones activados presentan porcentajes mayores de captura de CO₂, a presiones elevadas son los polímeros HCP los que mayor incremento de masa exhiben tras la adsorción de CO₂. Esto es debido a que los polímeros HCP presentan un volumen total de microporos más elevado, y por tanto, a presiones elevadas esto se traduce en una capacidad de captura mayor.

Pequeñas diferencias en las características del material se traducen en diferencias más acentuadas en el comportamiento frente a la captura de CO₂, cuando se trabaja en condiciones de presión elevada. Esto no ocurre cuando se trabaja a presión atmosférica, donde las diferencias texturales relativas pueden pasar más desapercibidas, siempre y cuando el volumen de microporos más estrecho sea similar entre varios adsorbentes.

6.3. ESTUDIO COMPARATIVO DE ADSORBENTES POTENCIALES DE CO₂

En la Tabla 6.4 se comparan las capturas de CO₂ presentadas por los polímeros preparados en el presente Capítulo, con otros materiales adsorbentes recopilados de la literatura. El estudio bibliográfico ha puesto de manifiesto que la mayor parte de la literatura existente sobre adsorbentes sólidos de CO₂, está basada en el estudio de zeolitas. Por otra parte, el

amplio conjunto de condiciones experimentales a las que se ha evaluado la adsorción de CO₂, para los múltiples materiales estudiados por cada grupo de investigación, hace difícil establecer una comparación precisa entre los diferentes adsorbentes. Esto es debido, en cierta medida, a que las condiciones en que se han evaluado los adsorbentes, dependen del tipo de proceso en el que se vayan a aplicar, así como del rendimiento deseado.

Recientemente, se han desarrollado nuevos e interesantes materiales, los denominados Polímeros Orgánicos Microporosos (MOPs, acrónimo del inglés *Microporous Organic Polymers*) [MCKEOWN, 2006b; TREWIN, 2008; WOOD, 2007; WOOD, 2008], de los que se aventuran posibles aplicaciones en catálisis, así como en la separación y el almacenamiento de gases. En general, los polímeros orgánicos microporosos amorfos poseen áreas superficiales de hasta 1.900 m² g⁻¹ [WOOD, 2007], con la excepción del recientemente sintetizado PAF-1, que presenta un área superficial >5.000 m² g⁻¹ [BEN, 2009].

Además se han desarrollado toda una serie de materiales ordenados análogos a las zeolitas, en particular MOFs y ZIFs (acrónimo del inglés *Zeolitic Imidazolate Frameworks*). Todos ellos exhiben una selectividad y captura de CO₂ muy elevados [ARSTAD, 2008; LLEWELLYN, 2008; MILLWARD, 2005]. MOFs y COFs presentan valores elevados de área superficial, superiores a 3.000 m² g⁻¹ [FURUKAWA, 2009], pero en algunos casos presentan una estabilidad fisico-química limitada. Por otra parte, los ZIFs presentan valores menores de área superficial (hasta 1.700 m² g⁻¹), pero tienen una estabilidad química mayor [PHAN, 2010].

La adsorción selectiva de CO₂ en adsorbentes micro y mesoporosos, orgánicos e inorgánicos, como zeolitas, geles de sílice, alúminas y carbones activados, se utiliza comercialmente para la separación de CO₂.

Tabla 6.4. Valores de captura de CO₂ a distintas condiciones experimentales, y calores isotéricos de adsorción de CO₂ en adsorbentes sólidos

| Materiales | Q_{st} (kJ mol ⁻¹) | Adsorción de CO ₂ (mmol g ⁻¹) | Condiciones (P,T) | Referencia |
|---|-------------------------------------|---|----------------------|--|
| HCP 1 | 23,5 | 1,7 | 1 bar, 25 °C | Este trabajo |
| | | 13,3 | 30 bar, 25 °C | |
| HCP 2 | 21,2 | 1,7 | 1 bar, 25 °C | Este trabajo |
| | | 12,6 | 30 bar, 25 °C | |
| HCP 3 | 22,1 | 1,6 | 1 bar, 25 °C | Este trabajo |
| | | 11,6 | 30 bar, 25 °C | |
| HCP 4 | 21,6 | 1,6 | 1 bar, 25 °C | Este trabajo |
| | | 10,6 | 30 bar, 25 °C | |
| E1C7A8-41 | 21,7 | 2,5 | 1 bar, 25 °C | Este trabajo |
| | | 9,0 | 30 bar, 25 °C | |
| CLA9-40 | 17,3 | 2,1 | 1 bar, 25 °C | Este trabajo |
| | | 9,8 | 29 bar, 25 °C | |
| PFNA9-37 | - | 2,1 | 1 bar, 25 °C | Este trabajo |
| | | 8,1 | 30 bar, 25 °C | |
| E10A9-46 | - | 1,9 | 1 bar, 25 °C | Este trabajo |
| | | 8,4 | 29 bar, 25 °C | |
| Ni ₂ (BDC) ₂ Dabco ^a | 20,4 | 12,5 | 15 bar, 25 °C | [LIANG, 2010] |
| | | 14,8 | 24 bar, 25 °C | [ARSTAD, 2008] |
| Zn ₂ (BDC) ₂ Dabco ^a | 21,6 | 2,1 | 1 bar, 25 °C | [LIANG, 2010] |
| | | 13,7 | 15 bar, 25 °C | [LIANG, 2010] |
| ZIF-70 | - | 2,2 | 1 bar, 25 °C | [PHAN, 2010] |
| USO-2-Ni | - | 13,6 | 25 bar, 25 °C | [ARSTAD, 2008] |
| USO-2-Ni-A ^b | - | 3,2 | 1 bar, 25 °C | [ARSTAD, 2008] |
| Zeolite 13X | 37,2 | 3,3 | 1 bar, 50 °C | [ZHAO, 2009] |
| | | 7,4 | 32 bar, 25 °C | [CAVENATI, 2004] |
| Zeolite NaX | 49,0 | 7,8 | 30 bar, 29 °C | [LLEWELLYN, 2008] |
| | | 2,1 | 1 bar, 28 °C | [LEE, 2008] |
| AC-MAXSORB | 16,2 | 25,0 | 35 bar, 25 °C | [HIMENO, 2005] |
| AC-Norit R1 | 22,0 | 10 | 30 bar, 25 °C | [LLEWELLYN, 2008] |
| AC-Norit RB2 | - | 9,5 | 40 bar, 25 °C | [FURUKAWA, 2009] |
| Calgon BPL | 23,3 | 1,9 | 1 bar, 25 °C | [PHAN, 2010; LEE, 2008; VALENZUELA, 1989] |
| | | 8,0 | 29 bar, 25 °C | Este trabajo |
| | | 8,4 | 55 bar, 25 °C | [FURUKAWA, 2009] |
| COF-102 | - | 27,3 | 55 bar, 25 °C | [FURUKAWA, 2009] |
| MOF-177 | 35,0 | 20,0 | 15 bar, 25 °C | [LIANG, 2010] |
| | | 32,5 | 30 bar, 25 °C | [MILLWARD, 2005] |
| MOF-5 | 34,1 | 1,9 | 1 bar, 25 °C | [ZHAO, 2009] |
| | | 21,7 | 35 bar, 25 °C | [MILLWARD, 2005] |
| IRMOF-1 | - | 1,8 | 1 bar, 25 °C | [MILLWARD, 2005] |
| MCM-48 ^c | - | 0,8 | 1 bar, 25 °C | [KIM, 2005] |
| MIL-53(Al, Cr) ^d | 36,0 | 10 | 25 bar, 29 °C | [LLEWELLYN, 2008] |
| MIL-47(V) ^d | - | 11 | 20 bar, 29 °C | [LLEWELLYN, 2008] |
| PAF-1 ^e | - | 29,5 | 40 bar, 25 °C | [TREWIN, 2010] |

^aMOF con estructura apilarada tridimensional; ^bMOF funcionalizado con grupos amino; ^cSilica con grupos amino; ^dMIL= Materiales del Instituto Lavoisier, (MOFs mesoporosos); ^eRed microporosa de polifenileno.

La distribución electrostática de naturaleza polar varía según la naturaleza del material sólido adsorbente, y del adsorbato. La adsorción selectiva de CO₂ sobre otros gases como CO, CH₄, N₂, O₂ y H₂, es debida a las fuerzas de atracción tipo van der Waals entre las moléculas de CO₂ y la superficie del adsorbente, así como a las interacciones dipolo-dipolo y dipolo-ión, entre el momento cuadrupolar permanente de las moléculas de CO₂, y los sitios polares e iónicos de la superficie del adsorbente. La variada morfología y química superficial de los adsorbentes da lugar a las diferencias de captura de CO₂ que se observan en la Tabla 6.4.

Como se puede observar en dicha tabla, las capacidades de captura de CO₂ a presión atmosférica y temperatura ambiente, de los HCPs preparados en el presente trabajo son similares a las de otros adsorbentes, como carbones activados comerciales [LEE, 2008; PHAN, 2010], pero inferiores a las mostradas por los carbones activados procedentes de resina fenol-formaldehído, aunque son mayores que algunos MOF, como por ejemplo MOF-5 preparado mediante ultrasonidos y/o microondas, que presenta una captura de CO₂ a 25 °C y P_{atm} de ~1,1 mol kg⁻¹ [LIANG, 2010; ZHAO, 2009], y menores que la Zeolita 13 X [ZHAO, 2009]. Y similares, aunque algo menores a las capturas presentadas por los MOFs con funcionalidades de tipo amino [ARSTAD, 2008].

Los carbones activados preparados a partir de resinas fenólicas en el seno de nuestro grupo de investigación, presentan capturas de CO₂ a presión atmosférica similares a las mostradas por algunos carbones activados comerciales (AC-Maxsorb), e incluso superiores (Calgon BPL). También resultan superiores a las capturas presentadas, bajo las mismas condiciones, por los polímeros HCP, y algunos MOFs (véase MOF-5) y bastante superiores a las sílices mesoporosas modificadas, con presencia de microporosidad (ej. MCM-48).

A presiones elevadas (30 bar), los polímeros HCP alcanzan capacidades de captura superiores a las de adsorbentes como las zeolitas [CAVENATI, 2004; LLEWELLYN, 2008], y los carbones activados comerciales [LLEWELLYN, 2008] y los preparados a partir de resina, pero inferiores a las capacidades que alcanzan MOFs y COFs.

Los carbones activados preparados a partir de resina fenol-formaldehído, presentan capturas de CO₂ a 25 °C y 30 bar de presión superiores a las mostradas por las zeolitas 13X y NaX, y a las alcanzadas por algunos carbones activados comerciales, como Calgon BPL.

Los adsorbentes que presentan valores de los calores isostéricos de adsorción bajos o moderados, permiten la adsorción reversible de CO₂, así como la desorción o regeneración total. Las zeolitas en particular, poseen valores muy elevados de adsorción de CO₂ a bajas presiones o a temperatura ambiente, debido a una fuerte interacción cuadrupolo-ión, pero se requieren unas energías de regeneración muy elevadas. Los calores isostéricos de adsorción de CO₂ de las zeolitas que se muestran en la Tabla 6.4 son muy elevados, especialmente si se comparan estos valores con los que muestran frente a la adsorción de otros gases. Así, la Zeolita 13X presenta unos valores de 15,3 kJ mol⁻¹ en la adsorción de CH₄, y de 12,8 kJ mol⁻¹ en el caso de la adsorción de N₂.

Valores elevados de los calores isostéricos indican una adsorción de CO₂ fuerte, lo cual representa un inconveniente para la desorción del CO₂, en un proceso cíclico PSA. Los polímeros HCP presentan unos valores bajos del calor de adsorción, en comparación con otros materiales estudiados como adsorbentes potenciales de CO₂. En comparación con las zeolitas, los polímeros HCP tendrían unos costes de regeneración más bajos, ya que presentan unos calores de adsorción considerablemente menores. Asimismo, los valores de captura de CO₂ de los HCPs a presiones elevadas son

superiores a los de las zeolitas, las cuales presentan el problema añadido de ser fuertemente hidrófilas [CAVENATI, 2004]. Así por ejemplo, la zeolita ZSM-5, también conocida como MFI (es el código o nombre característico de la conformación espacial de los poros en la estructura de la zeolita), los IRMOFs (MOFs isoreticulares) y nanotubos de carbono, presentan superficies heterogéneas que resultan en diferencias considerables en los calores de adsorción de CO₂, a bajos y a elevados grados de cobertura [BABARAO, 2008]. Los MOFs con áreas superficiales comprendidas entre 1.200 y 1.600 m² g⁻¹, es decir S_{BET} similares a las presentadas por los HCPs, presentan valores elevados de los calores de adsorción de CO₂ a bajos niveles de cobertura (~35 kJ mol⁻¹) [PHAN, 2010]. Ese valor desciende a medida que aumenta el volumen de gas adsorbido, hasta aproximadamente 25 kJ mol⁻¹.

Los MOFs modificados con funcionalidades aminadas, presentan unos incrementos significativos del calor de adsorción, particularmente a grados de cobertura muy bajos, con un máximo Q_{st} de hasta 90 kJ mol⁻¹. Esto es indicativo de una fuerte interacción entre el CO₂ y dichas funcionalidades [DEMESENCE, 2009], que se ve confirmado con los valores obtenidos para sílicas con funcionalidades de tipo amino (100 kJ mol⁻¹) [KNÖFEL, 2007]. También se han observado entalpías de adsorción de CO₂ elevadas para grados de cobertura cero, en el caso de zeolitas NaX (49 kJ mol⁻¹) y Na-ZSM-5 (50 kJ mol⁻¹), y que decrecen conforme aumenta el volumen de gas adsorbido, hasta mantenerse constante en unos 30 kJ mol⁻¹ [DUNNE, 1996].

Los valores de los calores isostéricos de adsorción de CO₂ obtenidos para los polímeros HCP sintetizados en este trabajo, son similares a los de los carbones activados en general, los cuales presentan Q_{st} de aproximadamente 20,3 kJ mol⁻¹ [ESTEVEZ, 2008], y los carbones activados preparados a partir de resina fenol-formaldehído por nuestro grupo de

investigación. Esto pone de manifiesto que existen similitudes estructurales entre estas dos clases de materiales carbonosos. Por último, cabe mencionar que los nanotubos de carbono, y los nanotubos modificados con funcionalidades de tipo amino, presentan unos valores medios de Q_{st} entre 11,8 kJ mol⁻¹ y 18,9 kJ mol⁻¹, respectivamente [HSU, 2010], que son inferiores a los medidos para los HCPs y diversas clases de zeolitas [SIRIWARDANE, 2005].

El menor calor isostérico y la elevada selectividad en la separación de CO₂ de los HCPs y los carbones activados preparados a partir de resina fenol-formaldehído, frente a otro tipo de materiales con los que se comparan en la Tabla 6.4, hace que ambos polímeros puedan ser considerados como buenos candidatos para su aplicación a la captura de CO₂ en condiciones precombustión.

Por otro lado, la mayor o menor idoneidad de cada adsorbente para su aplicación final dependerá de las condiciones concretas del proceso en el que se llevará a cabo la separación, de los objetivos propuestos, de la resistencia mecánica de cada uno de ellos, y sobre todo, del comportamiento cinético de cada polímero en los procesos de adsorción-desorción en las columnas de adsorción.

Respecto a la estructura de los materiales poliméricos preparados en el presente trabajo, cabe resaltar que los carbones activados procedentes de resina fenol-formaldehído, presentan estructura en forma de partículas irregulares del tamaño escogido previo a su preparación (1-3,35 mm). Respecto a los polímeros HCP, sería necesario su conformado en forma monolítica o de *pélets*, a la hora de preparar material en mayor cantidad, para poder utilizarlo como lecho adsorbente en las columnas de adsorción, debido a que tras su síntesis se encuentran en forma de polvo, y por lo tanto el tamaño de partícula es muy pequeño.

6.4. COMPENDIO DE RESULTADOS RELATIVOS A LOS POLÍMEROS HCP

Se han sintetizado una serie de polímeros orgánicos hipercruzados (HCPs) que han demostrado poseer unas buenas características para su uso como adsorbentes de CO₂. Los polímeros sintetizados en los que se ha utilizado dicloroetano como disolvente, presentan un desarrollo de la microporosidad adecuado para su aplicación en la adsorción de CO₂. Sin embargo, la utilización durante la síntesis de otros disolventes orgánicos, como ciclohexano, n-hexano y dodecano, condujo a la obtención de polímeros con un desarrollo textural muy escaso, y volúmenes de microporos muy pequeños.

A presión atmosférica la capacidad de captura de CO₂ está relacionada con el volumen de microporos estrechos, W_{0,CO_2} . A presiones elevadas, el volumen total de microporos, W_{0,N_2} , obtenido a partir de la isoterma de adsorción de N₂ a -196 °C, es el que determina la capacidad de captura de CO₂ de los adsorbentes. Se obtuvo una capacidad máxima de captura de CO₂ de 13,4 mmol g⁻¹ (59 % en masa), a 30 bar y 25 °C, para uno de los HCPs sintetizados con dicloroetano como disolvente (HCP-1).

Las capacidades de captura de CO₂ mostradas por los HCPs son comparables con muchos de los materiales de área superficial elevada descritos en la literatura. Además, los HCPs muestran valores bajos del calor isostérico de adsorción de CO₂, y una elevada selectividad por la adsorción de CO₂ frente al H₂. Por lo tanto, se puede concluir que los HCPs preparados en este trabajo, poseen unas características prometedoras para su aplicación en la separación de CO₂ en gases precombustión, mediante ciclos de adsorción con variación de presión (PSA).

7. CONCLUSIONES

Del estudio realizado y expuesto en la presente Memoria sobre la preparación de adsorbentes microporosos, a partir de polímeros orgánicos y su evaluación para la captura de CO₂ precombustión, se pueden extraer las siguientes *conclusiones principales*:

- I. Se han preparado carbones activados microporosos a partir de resinas fenol-formaldehído, con y sin incorporación de aditivos orgánicos (etilenglicol y polietilenglicol). La vía de síntesis no determina por sí sola los mejores resultados de captura de CO₂, sino que los tratamientos posteriores de carbonización y activación tienen una gran influencia.
- II. En general, la activación física con CO₂ de los carbones preparados a partir de resina fenol-formaldehído, aumenta considerablemente su área superficial y su volumen de microporos. Sin embargo, para que dicha activación mejore las características iniciales del carbonizado de partida, con respecto a su capacidad de adsorción de CO₂, es necesario que se alcancen conversiones próximas al 40 % de burn-off.
- III. Los carbones activados con un desarrollo textural mayor, fundamentalmente de microporosidad, han sido CLA9-40, PFNA9-37 y E1C7A8-41. Son las muestras que han presentado unas capacidades de adsorción de CO₂ mayores a 30 bar y 25 °C: 43,5 % en masa de CO₂ (CLA9-40), 41 % (PFNA9-37) y 39 % (E1C7A8-41).
- IV. Se han obtenido adsorbentes cuyo comportamiento a presión atmosférica ha diferido del comportamiento mostrado a presión elevada, y esa diferencia está relacionada con las características texturales. Un ejemplo destacable es el de la serie PE1, en que la adsorción de CO₂ a presión atmosférica disminuye a medida que

se activa el material y, sin embargo, a presiones elevadas la tendencia se invierte.

- V. La capacidad de captura de CO₂ está estrechamente relacionada con determinadas características texturales de los adsorbentes. Así, del estudio de correlación entre los parámetros texturales y la capacidad de adsorción, se extraen las siguientes conclusiones:
- A presión atmosférica, el parámetro que más influye sobre la capacidad de adsorción de CO₂ de los adsorbentes, es el volumen de microporos menores de 0,7 nm (W_{0,CO_2}).
 - A presiones elevadas (30 bar), el parámetro que determina la adsorción de CO₂ es el volumen total de microporos (W_{0,N_2}).
 - A igualdad del volumen total de microporos en distintos adsorbentes, W_{0,N_2} , el parámetro que determina la captura de CO₂ es el tamaño medio de microporo, L_{0,N_2} .
- VI. El ajuste de las isotermas de CO₂ experimentales mediante los modelos *Dual-Site Langmuir* y *Toth*, ha concluido que los adsorbentes obtenidos a partir de resina fenol-formaldehído, presentan una afinidad elevada por el CO₂ y cierta heterogeneidad. Por otro lado, presentan calores isostéricos de adsorción de CO₂ del orden de 20 kJ mol⁻¹, que son inferiores al del carbón activado comercial BPL.
- VII. En los experimentos cíclicos para determinación de las curvas de ruptura, se ha puesto de manifiesto la selectividad de los carbones activados preparados a partir de resina fenol-formaldehído, para separar CO₂ de mezclas de gases en condiciones precombustión, obteniéndose capacidades máximas de adsorción de CO₂ de 5,8 mol CO₂ kg⁻¹ a 45 °C. Asimismo, la

- mayor densidad de los lechos de estos adsorbentes, incrementa su capacidad de captura de CO₂ en base volumétrica.
- VIII. La eficacia de utilización del lecho, medida por la longitud de lecho no utilizada, LUB, ha sido también mayor en los carbones preparados a partir de resina fenol-formaldehído que en el carbón activado comercial Calgon BPL.
- IX. La capacidad de trabajo de los adsorbentes disminuye con el aumento de temperatura, sin embargo, la eficacia de utilización del lecho aumenta con la temperatura, al disminuir el valor de la longitud de lecho no utilizada.
- X. Para la configuración en tres etapas de los experimentos cíclicos PTSA, se alcanzaron valores de recuperación de CO₂ superiores al 50 %, y purezas de extracto y refinado del 93 y 98 %, respectivamente. De acuerdo con los parámetros analizados, el comportamiento cíclico de los carbones activados preparados a partir de resina fenol-formaldehído, fue considerablemente superior al del carbón activado comercial BPL.
- XI. Los polímeros microporosos hiperentrecruzados, HCPs, han mostrado un gran potencial para su aplicación a la captura de CO₂ en condiciones precombustión, debido a su elevado volumen de microporos. Estos polímeros han presentado unas capacidades significativas de captura de CO₂ a 30 bar de presión y 25 °C (hasta un 59 % en masa de CO₂).

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agarwal, A., Biegler, L.T., Zitney, S.E. *Superstructure-based optimal synthesis of pressure swing adsorption cycles for precombustion CO₂ capture*. Industrial Engineering Chemistry Research, 49, 5066–79, 2010.

Ahn, J.-H., Jang, J.-E., Oh, C.-G., Ihm, S.-K., Cortez, J., Sherrington, D.C. *Rapid generation and control of microporosity, bimodal pore size distribution, and surface area in Davankov-type hyper-cross-linked resins*. Macromolecules, 39 (2), 627-32, 2006.

Alonso Rubio, M.V. *Formulación y curado de resinas fenol-formaldehído tipo "Resol" con sustitución parcial del fenol por lignosulfonatos modificados*. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Ingeniería Química, Universidad Complutense de Madrid, 2002.

Anderson, R.B. *Modifications of the Brunauer, Emmett and Teller equation*. Contributions from the U.S. Bureau of Mines Central Experiment Station and the Department of Chemical Engineering, Johns Hopkins University, 68 (4), 686-91, 1946.

Arstad, B., Fjellvåg, H., Kongshaug, K., Swang, O., Blom, R. *Amine functionalised metal organic frameworks (MOFs) as adsorbents for carbon dioxide*. Adsorption, 14 (6), 755-62, 2008.

Astakhov, V.A., Dubinin, M.M. *Development of the concepts of volume filling of micropores in the adsorption of gases and vapors by microporous adsorbents. 3. Zeolites with large cavities and a substantial number of adsorption centers*. Russian Chemical Bulletin, 20, 13-6, 1971.

Babarao, R., Jiang, J. *Molecular screening of metal organic frameworks for CO₂ storage*. Langmuir, 24 (12), 6270-8, 2008.

Bansal, R.C., Goyal, M. *Activated carbon adsorption*. CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.

Barton, S.S., Evans, M.J.B., Halliop, E., MacDonald, J.A.F. *Acidic and basic sites on the surface of porous carbon*. Carbon, 35 (9), 1361-6, 1997.

Batta, L.B. *Selective Adsorption Process*. U.S. Patent 3.564.816. 1971.

Becnel, J.M., Holland, C.E., McIntyre, J., Matthews, M.A., Ritter, J.A. *Fundamentals of fixed bed adsorption processes: analysis of adsorption breakthrough and desorption elution curves*. American Society for Engineering Education Annual Conference & Exposition, 2002.

Belmabkhout, Y., Serna-Guerrero, R., Sayari, A. *Adsorption of CO₂ from dry gases on MCM-41 silica at ambient temperature and high pressure. 1: Pure CO₂ adsorption*. Chemical Engineering Science, 64 (17), 3721-8, 2009.

Ben, T., Ren, H., Ma, S., Cao, D., Lan, J., Jing, X., Wang, W., Xu, J., Deng, F., Simmons, J.M., Qiu, S., Zhu, G. *Targeted synthesis of a porous aromatic framework with high stability and exceptionally high surface area*. Angewandte Chemie, 121 (50), 9621-4, 2009.

Bilyeu, B., Brostow, W., Menard, K.P. *Compuestos epóxicos termoestables y sus aplicaciones II. Análisis térmico*. Journal of Materials Education, 22, (4-6), 109-31, 2007.

Billmeyer, F.W. *Ciencia de los Polímeros*. Reverte, S.A., Barcelona, 1975.

Arstad, B., Fjellvåg, H., Kongshaug, K.O., Swang, O., Blom, R. *Amine functionalised metal organic frameworks (MOFs) as adsorbents for carbon dioxide*. Adsorption, 14, 755-62, 2008.

Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E., Teller, E. *On a theory of the van der Waals adsorption of gases*. Journal of the American Chemical Society, 62, 1723-32, 1940.

Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E. *Adsorption of gases in multimolecular layers*. Journal of the American Chemical Society, 60, 309-19, 1938.

Byrne, J.F., Marsh, H. *Porosity in carbons characterization and application*. Edward Arnold. London, 1995.

Calgoncarbon. <http://www.calgoncarbon.com> (última visita Junio 2011).

Cavenati, S., Grande, C.A., Rodrigues, A.E. *Adsorption equilibrium of methane, carbon dioxide, and nitrogen on zeolite 13X at high pressures*. J. of Chem. Eng. Data, 49 (4), 1095-101, 2004.

Centeno, T.A., Vilas, J.L., Fuertes, A.B. *Effects of phenolic resin pyrolysis conditions on carbon membrane performance for gas separation*. Journal of Membrane Science, 228 (1), 45-54, 2004.

CO₂CRC. <http://www.co2crc.com> (última visita Junio 2011).

Collins, J.J. *The LUB/equilibrium section concept for fixed-bed adsorption*. Chemical Engineering Progress Symposium Series, 63, 31-5, 1967.

Cooper, A. I. *Conjugated microporous polymers*. Advanced Materials, 21 (12), 1291-5, 2009.

Davankov, V.A., Pastukhov, A.V., Tsyurupa, M.P. *Unusual mobility of hypercrosslinked polystyrene networks: Swelling and dilatometric studies*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 38 (11), 1553-63, 2000.

Davankov, V.A., Rogozhin, S.V., Tsyurupa, M.P. *Macronet polystyrene structures for ionites and method of producing same*. U.S. Patent 3.729.457. 1973.

Davankov, V.A., Tsyurupa, M.P. *Structure and properties of hypercrosslinked polystyrene--the first representative of a new class of polymer networks*. *Reactive Polymers*, 13 (1-2), 27-42, 1990.

Dawson, R., Laybourn, A., Clowes, R., Khimyak, Y.Z., Adams, D.J., Cooper, A.I. *Functionalized conjugated microporous polymers*. *Macromolecules*, 42 (22), 8809-16, 2009.

Dawson, R., Laybourn, A., Khimyak, Y.Z., Adams, D.J., Cooper, A.I. *High surface area conjugated microporous polymers: the importance of reaction solvent choice*. *Macromolecules*, 43 (20), 8524-30, 2010.

Demessence, A., D'Alessandro, D.M., Foo, M.L., Long, J.R. *Strong CO₂ binding in a water-stable, triazolate-bridged metal organic framework functionalized with ethylenediamine*. *Journal of the American Chemical Society*, 131 (25), 8784-6, 2009.

Do, D.D. *Adsorption analysis: equilibria and kinetics*. Chemical Engineering Series, Vol 2. Imperial College Press, London, 1998.

Dodd, J.W., Tonge, K.H. *Thermal methods*. John Wiley & Sons, London, 1987.

Dreisbach, F., Lösch, H.W., Harting, P. *Highest pressure adsorption equilibria data: measurement with magnetic suspension balance and analysis with a new adsorbent/adsorbate-volume*. *Adsorption Science and Technology*, 8, 95-109, 2002.

Dubinin, M.M. En: *Chemistry and physics of carbon: porous structure and adsorption properties of activated carbons*, 2, 51-120, 1966.

Dubinin, M.M. *Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: Characteristics of their adsorption properties and microporous structures*. Carbon, 27 (3), 457-67, 1989.

Dubinin, M.M., Astakhov, V.A. *Development of the concepts of volume filling of micropores in the adsorption of gases and vapors by microporous adsorbents. 2. General bases of the theory of adsorption of gases and vapours on zeolites*. Russian Chemical Bulletin 20, 8-12, 1971.

Dunne, J.A., Mariwala, R., Rao, M., Sircar, S., Gorte, R.J., Myers, A.L. *Calorimetric heats of adsorption and adsorption isotherms. 1. O₂, N₂, Ar, CO₂, CH₄, C₂H₆, and SF₆ on Silicalite*. Langmuir, 12 (24), 5888-95, 1996.

Esteves, I.A.A.C., Lopes, M.S.S., Nunes, P.M.C., Mota, J.P.B. *Adsorption of natural gas and biogas components on activated carbon*. Separation and Purification Technology, 62 (2), 281-96, 2008.

Figueiredo, J.L., Pereira, M.F.R., Freitas, M.M.A., Orfao, J.J.M. *Modification of the surface chemistry of activated carbons*. Carbon, 37, 1379-89, 1999.

Fuderer, A., Rudelstorfer, E. *Selective Adsorption Process*. U.S. Patent 3.986.849. 1976.

Furukawa, H., Yaghi, O.M. *Storage of hydrogen, methane, and carbon dioxide in highly porous covalent organic frameworks for clean energy applications*. Journal of the American Chemical Society, 131 (25), 8875-83, 2009.

García, S., Gil, M.V., Martín, C.F., Pis, J.J., Rubiera, F., Pevida, C. *Breakthrough adsorption study of a commercial activated carbon for pre-combustion CO₂ capture*. Chemical Engineering Journal, 171, 549-56, 2011.

Gardziella, A., Pilato, L.A., Knop, A. *Phenolic resins: chemistry, applications, standardization, safety and ecology*. Springer, Berlín, 2000.

Global CCS Institute. *The status of CCS Projects. Interim report 2010*. <http://www.globalccsinstitute.com>.

Global CCS Institute. *Economic assesment of carbon capture and storage technologies: 2011 update*. <http://www.globalccsinstitute.com>.

Gregg, S.J., Sing, K.S.W. *Adsorption, surface area and porosity*. 2nd Edition. Academic Press, New York, 1982.

Grenier-Loustalot, M.F., Raffin, G., Salino, B., Païssé, O. *Phenolic resins Part 6. Identifications of volatile organic molecules during thermal treatment of neat resols and resol filled with glass fibers*. Polymer, 41 (19), 7123-32, 2000.

Guggenheim, E.A. *Thermodynamics. An advanced treatment for chemists and physicists*. Interscience Publishers, Inc., New York, 1957.

Halsey, G. *Physical adsorption on non-uniform surfaces*. Journal of Chemical Physics, 16 (10), 931-7, 1948.

Hartzog, D., Sircar, S. *Sensitivity of PSA process performance to input variables*. Adsorption, 1 (2), 133-51, 1995.

Haydar, S., Moreno-Castilla, C., Ferro García, M.A., Carrasco Marín, F., Rivera Utrilla, J., Perrard, A., Joly, J.P. *Regularities in the temperature-*

programmed desorption spectra of CO₂ and CO from activated carbons. Carbon, 38 (9), 1297-308, 2000.

Hetper, J., Sobera, M. *Thermal degradation of novolac resins by pyrolysis-gas chromatography with a movable reaction zone.* Journal of Chromatography, 833 (2), 277-81, 1999.

Himeno, S., Komatsu, T., Fujita, S. *High-pressure adsorption equilibria of methane and carbon dioxide on several activated carbons.* Journal of Chemical Engineering Data, 50 (2), 369-76, 2005.

Honig, J.M., Reyersson, L.H. J. Phys. Chem., 56 140-4, 1952.

Horikawa, T., Ogawa, K., Mizuno, K., Hayashi, J., Muroyama, K. *Preparation and characterization of the carbonized material of phenol-formaldehyde resin with addition of various organic substances.* Carbon, 41 (3), 465-72, 2003.

Hsu, S.-C., Lu, C., Su, F., Zeng, W., Chen, W. *Thermodynamics and regeneration studies of CO₂ adsorption on multiwalled carbon nanotubes.* Chemical Engineering Science, 65 (4), 1354-61, 2010.

Huang, M.-C., Teng, H. *Urea impregnation to enhance porosity development of carbons prepared from phenol-formaldehyde resins.* Carbon, 40 (6), 955-8, 2002.

Hüttig, G.F. *Zur Auswertung der Adsorption-Isothermen.* Monatshefte fuer Chemie, 78 (3-4), 177-84, 1948.

IEA. *Carbon capture and storage. Meeting the challenge of climate change.* 2008. <http://www.iea.org>.

IEA. *Key world energy statistics.* 2010a.

IEA. *World energy outlook*. 2010b.

IEA, Finkenrath, M. *Cost and performance of carbon dioxide capture from power generation*. 2011.

IPCC. *IPCC special report on carbon dioxide capture and storage*. 2005.

IPCC. *Cambio climático 2007: Informe de síntesis. Contribución de los Grupos de trabajo I, II y III al Cuarto informe de evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático*. 2007.

Jiang, J.-X., Su, F., Trewin, A., Wood, C.D., Campbell, N.L., Niu, H., Dickinson, C., Ganin, A.Y., Rosseinsky, M.J., Khimyak, Y.Z., Cooper, A.I. *Conjugated microporous poly(aryleneethynylene) networks*. *Angewandte Chemie International Edition*, 46 (45), 8574-8, 2007.

Johnsson, F. *Perspectives on CO₂ capture and storage*. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 1 (2), 119-33, 2011.

Kapteijn, F., Meijer, R., Moulijn, J.A. *Transient kinetic techniques for detailed insight in gas-solid reactions*. *Energy&Fuels*, 6 (4), 494-7, 1992.

Kapteijn, F., Meijer, R., van Eck, B., Moulijn, J.A. *Fundamental issues in control of carbon gasification reactivity*. Springer, New York, 1991.

Kim, S., Ida, J., Gulians, V.V., Lin, J.Y.S. *Tailoring pore properties of MCM-48 silica for selective adsorption of CO₂*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109, 6287-93, 2005.

Kim, Y.J., Kim, M.I., Yun, C.H., Chang, J.Y., Park, C.R., Inagaki, M. *Comparative study of carbon dioxide and nitrogen atmospheric effects on the chemical structure changes during pyrolysis of phenol-formaldehyde spheres*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 274 (2), 555-62, 2004.

Knöfel, C., Descarpentries, J., Benzaouia, A., Zelenák, V., Mornet, S., Llewellyn, P.L., Hornebecq, V. *Functionalised micro-/mesoporous silica for the adsorption of carbon dioxide*. Microporous and Mesoporous Materials, 99 (1-2), 79-85, 2007.

Knop, A., Pilato, L.A. *Phenolic resins: chemistry, applications and performance. Future directions*. Springer, Berlín, 1985.

Konduru, N., Lindner, P., Assaf-Anid, N.M. *Curbing the greenhouse effect by carbon dioxide adsorption with zeolite 13X*. American Institute of Chemical Engineers Journal, 53 (12), 3137-43, 2007.

Kricheldorf, H.R. *Handbook of Polymer Synthesis*. CRC Press, New York, 1991.

Langmuir, I. *Journal of American Chemistry Soc*, 40 1361-403, 1918.

Learmonth, G.S., Searle, D.P. *Thermal degradation of phenolic resins V*. *Journal of Applied Polymer Science*, 13, 437-43, 1969.

Lee, J.Y., Wood, C.D., Bradshaw, D., Rosseinsky, M.J., Cooper, A.I. *Hydrogen adsorption in microporous hypercrosslinked polymers*. *Chemical Communications*, 25, 2670-2, 2006.

Lee, K.B., Beaver, M.G., Caram, H.S., Sircar, S. *Reversible chemisorbents for carbon dioxide and their potential applications*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47 (21), 8048-62, 2008.

León y León, C.A., Solar, J.M., Calemma, V., Radovic, L.R. *Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon*. *Carbon*, 30 (5), 797-811, 1992.

Li, A., Zhang, Q., Zhang, G., Chen, J., Fei, Z., Liu, F. *Adsorption of phenolic compounds from aqueous solutions by a water-compatible hypercrosslinked polymeric adsorbent*. Chemosphere, 47 (9), 981-9, 2002.

Li, J., Li, S. *Pyrolysis of medium density fiberboard impregnated with phenol-formaldehyde resin*. Journal of Wood Science, 52 (4), 331-6, 2006.

Li, P., Handan Tezel, F. *Pure and binary adsorption of methane and nitrogen by silicalite*. Journal of Chemical & Engineering Data, 54 (1), 8-15, 2008.

Liang, Z., Marshall, M., Chaffee, A.L. *CO₂ adsorption, selectivity and water tolerance of pillared-layer metal organic frameworks*. Microporous and Mesoporous Materials, 132 (3), 305-10, 2010.

Lin-Gibson, S., Baranauskas, V., Riffle, J.S., Sorathia, U. *Cresol novolac-epoxy networks: properties and processability*. Polymer, 43 (26), 7389-98, 2002.

López-Ramón, M.V., Stoeckli, F., Moreno-Castilla, C., Carrasco-Marín, F. *On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques*. Carbon, 37 (8), 1215-21, 1999.

Llewellyn, P.L., Bourrelly, S., Serre, C., Vimont, A., Daturi, M., Hamon, L., De Weireld, G., Chang, J.-S., Hong, D.-Y., Hwang, Y.K., Jung, S.H., Férey, G. *High uptakes of CO₂ and CH₄ in mesoporous metal-organic frameworks MIL-100 and MIL-101*. Langmuir, 24 (14), 7245-50, 2008.

Mahajan, V.S. *Studies in energy and economic development*. Deep & Deep Publications, New Delhi, 1991.

Maroto-Valer, M.M. *Why carbon capture and storage? Greenhouse Gases: Science and Technology*, 1 (1), 3-4, 2011.

Maroto-Valer, M.M., Tang, Z., Zhang, Y. *CO₂ capture by activated and impregnated anthracites*. *Fuel Processing Technology*, 86, 1487-502, 2005.

Martín, C.F., Plaza, M.G., Pis, J.J., Rubiera, F., Pevida, C., Centeno, T.A. *On the limits of CO₂ capture capacity of carbons*. *Separation and Purification Technology*, 74 (2), 225-9, 2010.

Martín-Martínez, J.M., Torregrosa-Maciá, R., Mittelmeijer-Hazeleger, M.C. *Mechanisms of adsorption of CO₂ in the micropores of activated anthracite*. *Fuel*, 74 (1), 111-4, 1995.

Martín-Martínez, J.M. *Adsorción física de gases y vapores por carbones*. Universidad de Alicante, 1990.

Martínez Roca, J., Pérez Pérez, J. *Influencia de variables experimentales seleccionadas en la descomposición térmica de CaC₂O₄ · H₂O y CuSO₄ · 5H₂O*. Proyecto fin de carrera, Departamento de Química Inorgánica, Universidad Politécnica de Cartagena, 2007.

Mathias, P.M., Kumar, R., Moyer, J.D., Schork, J.M., Srinivasan, S.R., Auvil, S.R., Talu, O. *Correlation of multicomponent gas adsorption by the Dual-Site Langmuir model. Application to nitrogen/oxygen adsorption on 5A-zeolite*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35 (7), 2477-83, 1996.

McCabe, W.L., Smith, J.C., Harriot, P. *Unit operations of chemical engineering, Seventh ed.* McGraw Hill chemical engineering series, Boston, 2005.

McKeown, N.B., Budd, P.M. *Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): organic materials for membrane separations, heterogeneous catalysis and hydrogen storage*. Chemical Society Reviews, 35, 675-83, 2006a.

McKeown, N.B., Budd, P.M., Msayib, K.J., Ghanem, B.S., Kingston, H.J., Tattershall, C.E., Makhseed, S., Reynolds, K.J., Fritsch, D. *Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): bridging the void between microporous and polymeric materials*. Chemistry – A European Journal, 11 (9), 2610-20, 2005.

McKeown, N.B., Ghanem, B., Msayib, K.J., Budd, P.M., Tattershall, C.E., Mahmood, K., Tan, S., Book, D., Langmi, H.W., Walton, A. *Towards polymer-based hydrogen storage materials: engineering ultramicroporous cavities within polymers of intrinsic microporosity*. Angewandte Chemie International Edition, 45 (11), 1804-7, 2006b.

McMillan, W.G., Teller, E. *The assumptions of the B.E.T. theory*. Journal of Physical Chemistry, 55 (1), 17-20, 1951.

Meijer, R. *Alkali catalysed carbon gasification*. Ph.D. Thesis, Chapter 9, University of Amsterdam, 1992.

Micke, A., Bülow, M., Kocinik, M., Struve, P. *Sorbate immobilization in molecular sieves. Rate-limiting step for n-hexane uptake by silicalite-I*. Journal of Physical Chemistry, 98, 12337-4, 1994.

Millward, A.R., Yaghi, O.M. *Metal-organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature*. Journal of the American Chemical Society, 127 (51), 17998-9, 2005.

MIT. *Power plant carbon dioxide capture and storage projects*. Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA.

<http://sequestration.mit.edu/tools/projects/index.html> (última visita Junio 2011).

Mohr, R., Rao, M.B. *Isosteric heat of adsorption: theory and experiment*. The Journal of Physical Chemistry B, 103 (31), 6539-46, 1999.

Nakagawa, K., Mukai, S.R., Tamura, K., Tamon, H. *Mesoporous activated carbons from phenolic resins*. Chemical Engineering Research and Design, 85 (9), 1331-7, 2007.

NOAA - ESRL - GMD. <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/insitu.html> (última visita Junio 2011).

Noh, J.S., Schwarz, J.A. *Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration*. Journal of Colloid and Interface Science, 130 (1), 157-64, 1989.

Olivier, J.P. *Improving the models used for calculating the size distribution of micropore volume of activated carbons from adsorption data*. Carbon, 36 (10), 1468-72, 1998.

Olivier, J.P., Koch, S., Jaroniec, M., Kruk, M. *Characterization of porous solids V*, Elsevier, Amsterdam, 2000.

Pan, H., Ritter, J.A., Balbuena, P.B. *Examination of the approximations used in determining the isosteric heat of adsorption from the Clausius-Clapeyron equation*. Langmuir, 14 (21), 6323-7, 1998a.

Pan, H., Ritter, J.A., Balbuena, P.B. *Isosteric heats of adsorption on carbon predicted by density functional theory*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 37 (3), 1159-66, 1998b.

Papirer, E., Li, S., Donnet, J.B. *Contribution to the study of basic surface groups on carbons*. Carbon, 25 (2), 243-7, 1987.

Pastukhov, A.V., Tsyurupa, M.P., Davankov, V.A. *Hypercrosslinked polystyrene: a polymer in a non-classical physical state*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 37 (17), 2324-33, 1999.

Penner, N.A., Nesterenko, P.N., Ilyin, M.M., Tsyurupa, M.P., Davankov, V.A. *Investigation of the properties of hypercrosslinked polystyrene as a stationary phase for high-performance liquid chromatography* Chromatographia, 50 (9/10), 611-20, 1999.

Pevida, C. *Aplicación de compuestos modelo en la elucidación de mecanismos de reducción heterogénea de NO sobre materiales carbonosos*. Tesis Doctoral, Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente, Universidad de Oviedo, 2004.

Pevida, C., Plaza, M.G., Arias, B., Feroso, J., Rubiera, F., Pis, J.J. *Surface modification of activated carbons for CO₂ capture*. Applied Surface Science, 254 (22), 7165-72, 2008.

Phan A., Doonan, C.J., Uribe-Romo, F.J., Knobler, C.B., O'Keeffe, M., Yaghi, O.M. *Synthesis, structure, and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks*. Accounts of Chemical Research, 43 (1), 58-67, 2010.

Podlesnyuk, V.V., Hradil, J., Králová, E. *Sorption of organic vapours by macroporous and hypercrosslinked polymeric adsorbents*. Reactive and Functional Polymers, 42 (3), 181-91, 1999.

Polanyi, M. *Über die adsorption vom standpunkt des dritten wärmesatzes*. Verb. Deutsch. Physik Ges, 16, 1012-16, 1914.

- Poljansek, I., Krajnc, M. *Characterization of phenol-formaldehyde prepolymer resins by in Line FT-IR spectroscopy*. Acta Chimica Slovenica, 52, 238-44, 2005.
- Provdor, T. *Cure characterization in product research and development*. Journal of Coatings Technology, 61, 33–50, 1989.
- Ritter, J.A., Armin, D.E. *State-of-the-art adsorption and membrane separation processes for hydrogen production in the chemical and petrochemical industries*. Separation Science and Technology, 42 (6), 1123-93, 2007.
- Ruthven, D.M. *Principles of adsorption and desorption processes*. John Wiley & Sons. New York, p. 91, 1984.
- Ruthven, D.M., Farooq, S., Knaebel, K.S. *Pressure swing adsorption*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994.
- Sabugal, S. *Plataforma tecnológica española del CO₂. Documento de visión*. 2008. <http://www.pteco2.es> (última visita Junio 2011).
- Schell, J., Casas, N., Mazzotti, M. *Pre-combustion CO₂ capture for IGCC plants by an adsorption process*. Energy Procedia, 1, 655–60, 2009.
- Schröder, M., Jiang, J.-X., Cooper, A. *Microporous organic polymers: design, synthesis, and function*. Functional metal-organic frameworks: gas storage, separation and catalysis, 293, 1-33, 2010.
- Shafizadeh, J.E., Guionnet, S., Tillman, M.S., Seferis, J.C. *Synthesis and characterization of phenolic resole resins for composite applications*. Applied Polymer Science, 73 (4), 505-14, 1998.

Sherrington, D.C. *Preparation, structure and morphology of polymer supports*. Chemical Communications, 21, 2275-86, 1998.

Sidorov, S.N., Bronstein, L.M., Davankov, V.A., Tsyurupa, M.P., Solodovnikov, S.P., Valetsky, P.M., Wilder, E.A., Spontak, R.J. *Cobalt nanoparticle formation in the pores of hyper-cross-linked polystyrene: control of nanoparticle growth and morphology*. Chemistry of Materials, 11 (11), 3210-5, 1999.

Sievers, W., Mersmann, A. *Single and multicomponent adsorption equilibria of carbon dioxide, nitrogen, carbon monoxide and methane in hydrogen purification processes*. Chemical Engineering & Technology, 17 (5), 325-37, 1994.

Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, L.A., Rouquerol, J., Siemieniewska, T. *Reporting physisorption data for gas/solid systems, with special reference to the determination of surface area and porosity*. Pure & Applied Chemistry, 57 (4), 603-19, 1985.

Sips, R. J. *On the structure of catalyst surface*. The Journal of Chemical Physics, 16, 490-5, 1948.

Sircar, S. *Separation of multicomponent gas mixtures*. U.S. Patent 4.171.206, 1979.

Sircar, S. *Pressure swing adsorption: research needs in industry*. En: Proceedings of Third International Conference on Fundamentals of Adsorption, Sonthofen, Germany. Eds. Mersmann, A. B., Scholl, S. E., AIChE: New York, 815-843, 1989.

Sircar, S. *Heat of adsorption on heterogeneous adsorbents*. Applied Surface Science, 252 (3), 647-53, 2005.

Sircar, S., Cao, D.V. *Heat of adsorption*. Chemical Engineering and Technology, 25 (10), 945-8, 2002.

Sircar, S., Kratz, W.C. *Simultaneous production of hydrogen and carbon dioxide from steam reformer off-gas by pressure swing adsorption*. Separation Science and Technology, 23 (14), 2397–415, 1988.

Sircar, S., Myers, A.L. *Energy distributions for adsorption of gases on heterogeneous surfaces*. AIChE Symposium Ser. 233, 55, 1984.

Sircar, S., Rao, M.B. *Surfaces of nanoparticles in porous materials*, Schwarz, J.A., Contescu, C., New York, 1999.

Siriwardane, R.V., Shen, M.-S., Fisher, E.P., Losch, J. *Adsorption of CO₂ on zeolites at moderate temperatures*. Energy & Fuels, 19 (3), 1153-9, 2005.

Sobera, M., Hetper, J. *Pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry of cured phenolic resins*. Journal of Chromatography A, 993 (1-2), 131-5, 2003.

Stockel, E., Wu, X., Trewin, A., Wood, C.D., Clowes, R., Campbell, N.L., Jones, J.T.A., Khimyak, Y.Z., Adams, D.J., Cooper, A.I. *High surface area amorphous microporous poly(aryleneethynylene) networks using tetrahedral carbon- and silicon-centred monomers*. Chemical Communications, 2, 212-4, 2009.

Stoeckli, F., Ballerini, L. *Evolution of microporosity during activation of carbon*. Fuel, 70 (4), 557-9, 1991.

Teng, H., Wang, S.-C. *Influence of oxidation on the preparation of porous carbons from phenol-formaldehyde resins with KOH activation*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 39 (3), 673-8, 2000a.

Teng, H., Wang, S.-C. *Preparation of porous carbons from phenol-formaldehyde resins with chemical and physical activation*. Carbon, 38 (6), 817-24, 2000b.

Toth, J. *Isotherms equations for monolayer adsorption of gases on heterogeneous solid surfaces*. 1st International Conference on Fundamentals of Adsorption, Germany, May 6-11, 1983.

Toth, J. In: *Adsorption. Theory, modeling and analysis*. Marcel Dekker, New York. 2002.

Trewin, A., Cooper, A.I. *Porous organic polymers: Distinction from disorder?*. Angewandte Chemie International Edition, 49 (9), 1533-5, 2010.

Trewin, A., Willock, D.J., Cooper, A.I. *Atomistic simulation of micropore structure, surface area, and gas sorption properties for amorphous microporous polymer networks*. The Journal of Physical Chemistry C, 112 (51), 20549-59, 2008.

Trick, K.A., Saliba, T.E. *Mechanisms of the pyrolysis of phenolic resin in a carbon/phenolic composite*. Carbon, 33 (11), 1509-15, 1995.

Tsyurupa, M.P., Davankov, V.A. *Hypercrosslinked polymers: basic principle of preparing the new class of polymeric materials*. Reactive and Functional Polymers, 53 (2-3), 193-203, 2002.

Tsyurupa, M.P., Davankov, V.A. *Porous structure of hypercrosslinked polystyrene: state-of-the-art mini-review*. Reactive and Functional Polymers, 66 (7), 768-79, 2006.

Valenzuela, D.P., Myers, A.L. *Adsorption equilibrium data handbook*. Physical and Life Sciences, 1989.

Vishnyakov, A., Ravikovitch, P.I., Neimark, A.V. *Molecular level models for CO₂ sorption in nanopores*. Langmuir, 15 (25), 8736–42, 1999.

Vogel, A.I. *A text book of practical organic chemistry. Including qualitative organic analysis*. Longmans, Green & Company, London, 1961.

Walker, W.C., Zettelmoyer, A.C. *A dual-surface B.E.T. adsorption theory*. Journal of Physical Chemistry, 52 (1), 47-58, 1948.

Wang, F.-Y., Ma, C.-C.M., Wu, W.-J. *Kinetic parameters of thermal degradation of polyethylene glycol-toughened novolac-type phenolic resin*. Journal of Applied Polymer Science, 80 (2), 188-96, 2001.

Wang, Y., LeVan, M.D. *Adsorption equilibrium of carbon dioxide and water vapor on zeolites 5A and 13X and silica gel: pure components*. Journal of Chemical & Engineering Data, 54 (10), 2839-44, 2009.

Warne, S.S.J. *Introduction to thermal analysis. En: Thermal analysis-techniques and applications*. Ed. Charsley & S.Warrington, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1991.

Wood, C.D., Tan, B., Trewin, A., Niu, H., Bradshaw, D., Rosseinsky, M.J., Khimyak, Y.Z., Campbell, N.L., Kirk, R., Stockel, E., Cooper, A.I. *Hydrogen storage in microporous hypercrosslinked organic polymer networks*. Chemistry of Materials, 19 (8), 2034-48, 2007.

Wood, C.D., Tan, B., Trewin, A., Su, F., Rosseinsky, M.J., Bradshaw, D., Sun, Y., Zhou, L., Cooper, A.I. *Microporous organic polymers for methane storage*. Advanced Materials, 20 (10), 1916-21, 2008.

Xiao, P., Wilson, S., Xiao, G., Singh, R., Webley, P. *Novel adsorption processes for carbon dioxide capture within an IGCC process*. Energy Procedia, 1, 631–8, 2009.

Xu, S., Qiao, G., Wang, H., Li, D., Lu, T. *Preparation of mesoporous carbon derived from mixtures of phenol-formaldehyde resin and ethylene glycol*. Materials Letters, 62 (21-22), 3716-8, 2008.

Yang, R.T. *Gas separation by adsorption processes*. Series on chemical engineering. Imperial College Press, London, 1997

Yufeng, H., Jeong-Ho, Y., Seaton, N.A. *Adsorption equilibrium of binary methane/ethane mixtures in BPL activated carbon: isotherms and calorimetric heats of adsorption*. Langmuir, 20 (16), 6668-78, 2004.

Zhao, Z., Li, Z., Lin, Y.S. *Adsorption and diffusion of carbon dioxide on metal-organic framework (MOF-5)*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 48 (22), 10015-20, 2009.

Zhu, W., Kapteijn, F., Moulijn, J.A. *Equilibrium adsorption of light alkanes in silicalite-1 by the inertial microbalance technique*. Adsorption, 6 (2), 159-67, 2000.

ANEXO

PUBLICACIONES EN REVISTAS CIENTÍFICAS A PARTIR DEL TRABAJO REALIZADO EN ESTA TESIS DOCTORAL

- ❖ Martín, C.F., Plaza, M.G., García, S., Pis, J.J., Rubiera, F., Pevida, C. *Microporous phenol-formaldehyde resin-based adsorbents for pre-combustion CO₂ capture*. Fuel, 90, 2064-2072, 2011.
- ❖ Martín, C.F., García, S., Pis, J.J., Rubiera, F., Pevida, C. *Doped phenol-formaldehyde resins as precursors for precombustion CO₂ capture adsorbents*. Energy Procedia, 4, 1222-1227, 2011.
- ❖ Martín, C.F., Plaza, M.G., Pis, J.J., Rubiera, F., Pevida, C., Centeno, T.A. *On the limits of CO₂ capture capacity of carbons*. Separation and Purification Technology, 74, 225-229, 2010.
- ❖ Martín, C.F., Stöckel, E., Clowes, R., Adams, D.J., Cooper, A.I., Pis, J.J., Rubiera, F., Pevida, C. *Hypercrosslinked organic polymer networks as potential adsorbents for pre-combustion CO₂ capture*. Journal of Materials Chemistry, 21, 5475-5483 2011.
- ❖ García, S., Gil, M.V., Martín, C.F., Pis, J.J., Rubiera, F., Pevida, C. *Breakthrough adsorption study of a commercial activated carbon for pre-combustion CO₂ capture*. Chemical Engineering Journal, 171, 549-556, 2011.

OTRAS PUBLICACIONES

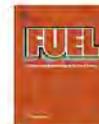
- ❖ Plaza, M.G., Pevida, C., Arias, B., Casal, M.D., Martín, C.F., Feroso, J., Rubiera, F., Pis, J.J. *Different approaches for the development of low-cost CO₂ adsorbents*. Journal of Environmental Engineering-ASCE, 135 (6), 426-432, 2009.

- ❖ Plaza, M.G., Pevida, C., Arias, B., Feroso, J., Casal, M.D., Martín, C.F., Rubiera, F., Pis, J.J. *Development of low-cost biomass-based adsorbents for postcombustion CO₂ capture*. Fuel, 88 (12), 2442-2447, 2009.
- ❖ Plaza, M.G., Pevida, C., Martín, C.F., Feroso, J., Pis, J.J., Rubiera, F. *Developing almond shell-derived activated carbons as CO₂ adsorbents*. Separation and Purification Technology, 71, 102-106, 2010.

COMUNICACIONES A CONGRESOS A PARTIR DEL TRABAJO REALIZADO EN ESTA TESIS DOCTORAL

- ❖ Martín, C.F., Pevida, C., Casal, M.D., Plaza, M.G., Feroso, J., Rubiera, F., Pis, J.J. *Microporous adsorbents from phenol formaldehyde resins for pre-combustion CO₂ capture*. The Annual World Conference on Carbon, 2009.
- ❖ Martín, C.F., Pevida, C., Casal, M.D., Plaza, M.G., Feroso, J., Rubiera, F., Pis, J.J. *Microporous resin adsorbents for pre-combustion CO₂ capture*. Fourth International Conference on Clean Coal Technologies, 2009.
- ❖ Martín, C.F., García, S., Pis, J.J., Rubiera, F., Pevida, C. *Doped phenol-formaldehyde resins as precursors for precombustion CO₂ capture adsorbents*. 10th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, 2010.
- ❖ Martín, C.F., Martínez, M., Centeno, T.A., Pevida, C., Pis, J.J., Rubiera, F. *Desarrollo de adsorbentes carbonosos a partir de resinas fenol-formaldehído, para la captura de CO₂ precombustión*. X Reunión del Grupo Español del Carbón, 2010.

-
- ❖ Martín, C. F., Stöckel, E., Clowes, R., Adams, D.J., Cooper, A.I., Pis, J.J., Rubiera, F., Pevida, C. *Síntesis de polímeros orgánicos hiperentrecruzados para la captura de CO₂ precombustión*. XI Reunión del Grupo Español del Carbón, 2011.



Microporous phenol–formaldehyde resin-based adsorbents for pre-combustion CO₂ capture

C.F. Martín, M.G. Plaza, S. García, J.J. Pis, F. Rubiera, C. Pevida*

Instituto Nacional del Carbón (INCAR), CSIC, Apartado 73, 23080 Oviedo, Spain

ARTICLE INFO

Article history:
Received 20 November 2010
Received in revised form 10 January 2011
Accepted 11 January 2011
Available online 26 January 2011

Keywords:
Phenol–formaldehyde resin
CO₂ capture
Adsorption

ABSTRACT

Different types of phenolic resins were used as precursor materials to prepare adsorbents for the separation of CO₂ in pre-combustion processes. In order to obtain highly microporous carbons with suitable characteristics for the separation of CO₂ and H₂ under high pressure conditions, phenol–formaldehyde resins were synthesised under different conditions. Resol resins were obtained by using an alkaline environment while Novolar resins were synthesised in the presence of acid catalysts. In addition, two organic additives, ethylene glycol (E) and polyethylene glycol (PE) were included in the synthesis. The phenolic resins thus prepared were carbonised at different temperatures and then physically activated with CO₂. The carbons produced were characterised in terms of texture, chemical composition and surface chemistry. Maximum CO₂ adsorption capacities at atmospheric pressure were determined in a thermogravimetric analyser. Values of up to 10.8 wt.% were achieved. The high-pressure adsorption of CO₂ at room temperature was determined in a high-pressure magnetic suspension balance. The carbons tested showed enhanced CO₂ uptakes at high pressures (up to 44.7 wt.% at 25 bar). In addition, it was confirmed that capture capacities depend highly on the microporosity of the samples, the narrow micropores (pore widths of less than 0.7 nm) being the most active in CO₂ adsorption at atmospheric pressure. The results presented in this work suggest that phenol–formaldehyde resin-derived activated carbons, particularly those prepared with the addition of ethylene glycol, show great potential as adsorbents for pre-combustion CO₂ capture.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

CO₂ is the main greenhouse gas that influences climate change, primarily via CO₂ emissions from the combustion of fossil fuels. Among the strategies considered to reduce CO₂ emissions to the atmosphere, carbon capture and storage (CCS) from large point sources is the most promising alternative in the short to medium term. Adsorption is considered a very promising technology for CO₂ capture applications since the adsorbents have a high adsorption capacity, a great selectivity, good mechanical properties and they remain stable over repeated adsorption–desorption cycles [1,2]. Different types of solid sorbents have been, or are currently being, investigated as potential adsorbents for CO₂ capture. These include supported amines [3–5], carbon-based sorbents [6–12], supported carbonates [13] and zeolites [14–16]. The selective adsorption of CO₂ on inorganic and organic adsorbents like zeolite, silica gel, alumina and activated carbon is already used commercially for the separation of bulk CO₂ from gas mixtures and the removal of trace CO₂ from contaminated gases [17].

Activated carbons are also suitable candidates for CO₂ capture, their adsorption performance being dependent on the pore structure and the properties of the surface chemistry [18]. Although the capture capacities of activated carbons are, in general, lower than those of zeolites and molecular sieves under low pressure and ambient conditions, they offer the following advantages as CO₂ adsorbents: they have a large adsorption capacity at high pressure, they are easy to regenerate, they are cheap and not too sensitive to moisture. The use of naturally occurring precursors to produce activated carbons limits the purity, strength and physical form of the end-product materials. However, this drawback could be overcome by using polymeric precursors, where the reproducibility and purity of the precursor is within the control of the manufacturer and the physical forms and structures can be tailored by means of the polymer production process. Numerous polymer systems have been investigated as precursors of activated carbons. The cost of such materials is, however, implicitly linked to the cost of the polymer precursor and the carbon yield during the carbonisation and activation stages. Phenolic resins constitute a family of low-cost polymers, one of the most common being those produced from phenol and formaldehyde [19]. Phenolic resin-based activated carbons offer further advantages in that they can be produced in a wide variety of physical forms (e.g., granular or

* Corresponding author.
E-mail address: [cpevida@incar.csices \(C. Pevida\)](mailto:cpevida@incar.csices (C. Pevida)).

extruded, as fibres or as monolithic structures), they allow a close control of porosity, and they have a very low level of impurities and good physical strength [19–21].

In this work phenol–formaldehyde resins were employed as precursor materials for the preparation of microporous activated carbons for use in pre-combustion CO₂ capture processes. This involves the removal of CO₂ from the shifted-syngas prior to the generation of electricity. As an alternative method for pre-combustion CO₂ capture, adsorption is considered a promising technology, as it offers potential energy savings compared to absorbent systems [22,23].

2. Experimental

2.1. Synthesis of materials

Phenol–formaldehyde resins (from now on PFR) were used as precursor materials for the preparation of microporous carbon-based adsorbents. Depending on the formaldehyde-to-phenol ratio (F/P) and on the acid or basic nature of the catalyst, two methods were considered for the synthesis of PFR:

- The first one was basic catalysis using ammonium hydroxide (NH₄OH). This type of resin is commonly referred to as *Resol*. In this case a 1.5 formaldehyde-to-phenol ratio was used. This series will be denoted as PFN.
- The second one was acid catalysis with hydrochloric acid (HCl). In this case the formaldehyde-to-phenol ratio was around 1. These resins are called *Novolac*. This series will be denoted as PFCL.

In addition, four series of Novolac resins were prepared by incorporating two organic additives, ethylene glycol (E) and polyethylene glycol (PE), in two different proportions, 1 and 10 wt.%. These series will be referred to as E1, E10, PE1 and PE10, respectively. Table 1 summarises the conditions used in this work for the synthesis of phenol–formaldehyde resins. Phenol (99.4%, BDH Prolabo) and formaldehyde (37 wt.% in H₂O, BDH Prolabo) were used to synthesise the resins. During the synthesis, the phenol–formaldehyde solution was mixed with the catalyst (acid or basic) in a flask equipped with a reflux condenser, stirred and heated up to the desired temperature. Once the synthesis had ended, the resins were cured, first in a rotary evaporator at 60–70 °C under vacuum (absolute pressure 48–200 mbar) and then in a forced-air convection oven at 75–100 °C for 24 h [24–28].

2.2. Carbonisation and physical activation with CO₂

The cured resins were carbonised and physically activated with CO₂ to generate microporosity in the samples. Carbonisation was performed in a horizontal furnace at temperatures up to 700–800 °C (soaking time = 1 h) under a nitrogen flow rate of 50 mL min⁻¹. After this process the samples were activated in a vertical furnace in a 10 mL min⁻¹ stream of CO₂ up to 750–900 °C. Depending on the duration of the activation process, carbons with

Table 1
Experimental conditions used in the synthesis of phenol–formaldehyde resins.

| Resins | F/P | Additive | Catalyst (mL) | T (°C) | Time (h) |
|--------|------|----------|-----------------------------------|--------|----------|
| PFN | 1.5 | – | 14 – NH ₄ OH (28 wt.%) | 80 | 1 |
| PFCL | 0.98 | – | 2 – HCl (37 wt.%) | 95 | 0.75 |
| E1 | 1 | 2.6 mL | 2 – HCl (37 wt.%) | 95 | 1.5 |
| E10 | 1 | 29 mL | 2 – HCl (37 wt.%) | 95 | 2.8 |
| PE1 | 1.04 | 1 g | 2 – HCl (37 wt.%) | 95 | 0.75 |
| PE10 | 1.02 | 10.9 g | 2 – HCl (37 wt.%) | 95 | 1 |

various degrees of burn off were obtained. Table 2 summarises the experimental conditions of the carbonisation and activation steps for the phenol–formaldehyde resin-based carbons prepared in this work.

2.3. Characterisation

The precursor materials and activated carbons were characterised in terms of thermal stability, chemical composition and texture:

- Thermal stability tests were carried out on the synthesised resins using a Setaram TGA 92 thermogravimetric analyser. The resins were heated up under an inert atmosphere (Ar, 50 mL min⁻¹) to 1000 °C (heating rate, 15 °C min⁻¹; soaking time, 30 min).
- The chemical characterisation involved proximate and ultimate analyses. In addition, the Point of Zero Charge (pH_{PZC}) was measured to obtain information about the acid or basic character of the resins. A mass titration method adapted from Noh and Schwarz was used for this purpose [29].
- For the textural characterisation, the surface areas and micropore volumes were evaluated from the N₂ and CO₂ adsorption isotherms at –196 °C and 0 °C, respectively. The isotherms were determined in a Micromeritics TriStar 3000 volumetric apparatus. The helium density was measured in an Accupyc 1330 at 35 °C. Prior to any measurement, the samples were outgassed overnight at 100 °C under vacuum.

The surface areas were calculated by means of the BET equation and the micropore volumes were determined from the Dubinin–Radushkevich (DR) relation.

2.4. CO₂ capture capacity

The CO₂ adsorption potential of the samples at atmospheric pressure was assessed in a Setaram TGA 92 thermogravimetric analyser. In a typical experiment, around 20 mg of sample was loaded into the TGA and dried at 100 °C under an inert atmosphere, prior to the adsorption experiment. Afterwards, a temperature-programmed CO₂ adsorption test was conducted at a very slow heating rate (0.5 °C min⁻¹) from room temperature to 100 °C. The maximum CO₂ uptake at atmospheric pressure was evaluated from

Table 2
Experimental conditions of the carbonisation and activation steps of the phenol–formaldehyde resin-based activated carbons.

| Sample | Carbonisation | | CO ₂ activation | |
|-----------|---------------|------------------------|----------------------------|--------------|
| | T (°C) | Yield (%) ^a | T (°C) | Burn-off (%) |
| PFNA9-20 | 800 | 42 | 900 | 20 |
| PFNA9-38 | 800 | 42 | 900 | 38 |
| PFCLA9-20 | 800 | 51 | 900 | 20 |
| PFCLA9-42 | 800 | 51 | 900 | 42 |
| E1A75-16 | 700 | 55 | 750 | 16 |
| E1A8-24 | 700 | 55 | 800 | 24 |
| E1A8-42 | 700 | 55 | 800 | 42 |
| E10A9-22 | 800 | 61 | 900 | 22 |
| E10A9-46 | 800 | 61 | 900 | 46 |
| PE1A9-20 | 800 | 50 | 900 | 20 |
| PE1A9-28 | 800 | 50 | 900 | 28 |
| PE1A9-36 | 800 | 50 | 900 | 36 |

Note: PE10 was not activated with CO₂ due to the lack of mechanical strength of the char.

^a yield (%) = $(m_1 - m_2) / 100 m_0$, where m_0 is the mass of cured resin and m_1 is the mass of char produced after carbonisation.

2066

C.F. Martín et al. / Fuel 90 (2011) 2064–2072

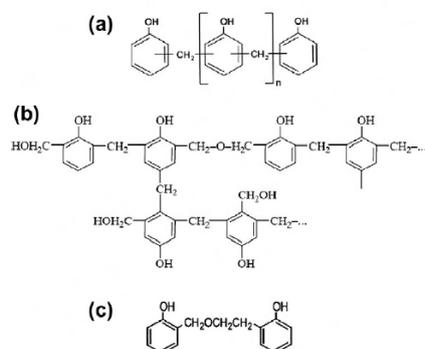


Fig. 1. Structure of phenol-formaldehyde resins: (a) Novolac, (b) Resol, and (c) Novolac with addition of ethylene glycol.

the increase in mass experienced by the samples when they were exposed to a pure stream of CO_2 .

CO_2 adsorption isotherms were determined at 25 °C up to 30 bar in a Rubotherm-VTI high-pressure magnetic suspension balance. First, the samples were outgassed at 100 °C for 120 min under vacuum. Then, the system was cooled down to room temperature and sequentially pressurised (pressure steps ~ 2.5 bar) under a CO_2 atmosphere, from 0.2 to 30 bar, allowing the adsorption equilibrium to be reached.

3. Results and discussion

3.1. Thermal stability tests

Thermal degradation of phenol-formaldehyde resins mainly produces phenol and its methyl derivatives, as well as small amounts of simple aromatic hydrocarbons. Mechanisms to explain such degradation have been proposed in relation to the structure of phenol-formaldehyde resins [30]. *Novolacs* are made up of phenol units linked by methylene bridges whereas *Resols* also combine dimethylene ether groups (see Fig. 1a and b). The incorporation of an organic additive during their synthesis introduces other types of ether cross-linking into the structure of the prepared resins (see Fig. 1c). A high degree of cross-linking (i.e., in *Resols*) confers hardness, a good thermal stability and chemical imperviousness on the resins.

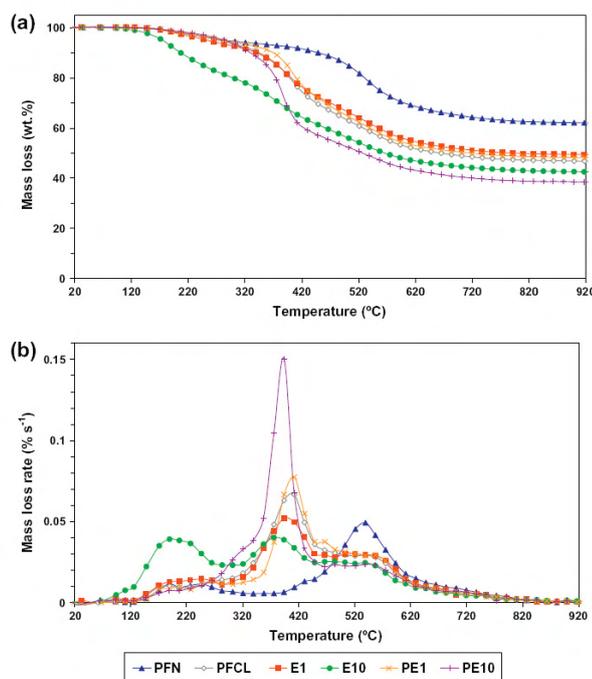


Fig. 2. Thermal stability tests of the phenol-formaldehyde resins (a) TG curves, and (b) DTG curves.

Table 3
Chemical characteristics of the synthesised phenol-formaldehyde resins and derived activated carbons.

| Sample | Proximate analysis (wt.%, db) | Ultimate analysis (wt.%, db) | | | | pH _{PZC} |
|--------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-----|-----|----------------|-------------------|
| | VM | C | H | N | O ^a | |
| <i>PFN series</i> | | | | | | |
| PFN | 41.3 | 72.7 | 6.6 | 4.5 | 16.2 | 8.3 |
| PFNA9-20 | 2.0 | 96.3 | 0.1 | 0.9 | 2.7 | 8.9 |
| PFNA9-38 | 4.1 | 97.3 | 0.3 | 0.9 | 1.5 | 8.8 |
| <i>PFCL series</i> | | | | | | |
| PFCL | 41.2 | 82.6 | 6.0 | – | 11.4 | 5.2 |
| PFCLA9-20 | 1.1 | 96.7 | 0.1 | – | 3.2 | 8.6 |
| PFCLA9-42 | 2.3 | 97.4 | 0.1 | – | 2.5 | 9.4 |
| <i>E1 series</i> | | | | | | |
| E1 | 40.9 | 80.8 | 5.9 | – | 13.3 | 4.5 |
| E1A75-16 | 3.3 | 96.8 | 0.3 | – | 2.9 | 8.6 |
| E1A8-24 | 3.4 | 97.0 | 0.2 | – | 2.8 | 8.9 |
| E1A8-42 | 2.8 | 97.2 | 0.1 | – | 2.7 | 8.8 |
| <i>E10 series</i> | | | | | | |
| E10 | 43.8 | 77.8 | 6.2 | – | 16.0 | 4.3 |
| E10A9-22 | 1.3 | 97.3 | 0.1 | – | 2.6 | 8.5 |
| E10A9-46 | 1.4 | 96.3 | 0.1 | – | 3.6 | 9.1 |
| <i>PE1 series</i> | | | | | | |
| PE1 | 40.0 | 81.1 | 5.9 | – | 13.0 | 4.5 |
| PE1A9-20 | 2.3 | 97.4 | 0.1 | – | 2.5 | 8.5 |
| PE1A9-28 | 3.0 | 97.0 | 0.2 | – | 2.8 | 8.6 |
| PE1A9-36 | 1.8 | 97.2 | 0.1 | – | 2.7 | 7.5 |
| <i>PE10 series^b</i> | | | | | | |
| PE10 | 31.3 | 75.8 | 6.4 | – | 17.8 | 4.5 |

VM: volatile matter; db: dry basis.

^a Calculated by difference.

^b PE10 was not activated with CO₂ due to the lack of mechanical strength of the char.

Although the proposed mechanisms seem to contradict each other, it can be concluded that a process of auto-oxidation of the methylene bridges during the thermal degradation of cured PFR takes place.

Fig. 2 shows the TG and DTG curves obtained during the thermal stability tests of the phenol-formaldehyde resins synthesised in this work, i.e., PFN, PFCL, E1, E10, PE1 and PE10. According to the TG curves, PFN shows the highest thermal stability of the synthesised resins with a total mass loss of 40 wt.%. PFCL, E1 and PE1 show similar mass losses, around 50 wt.%. The addition of 10 wt.% ethylene and polyethylene glycol (E10 and PE10, respectively) results in an increase in mass loss of around 60 wt.%. In addition, E10 starts to decompose at a lower temperature. Analysis of the DTG curves points to the existence of three thermal degradation ranges: (i) 100–300 °C, (ii) 300–470 °C, and (iii) 470–700 °C. The first stage is controlled by the un-reacted groups, mainly methylol, which is present in the resin. It should be noted that E10 shows a significant mass loss during this stage, suggesting the presence of free ethylene glycol (boiling point 196–198 °C) in this resin. During the second stage, thermal degradation of the cross-linked network of the resin takes place. The formation of phenol and methyl derivatives, as well as the evolution of light gases (CH₄, CO, CO₂, etc.) may also occur. Un-reacted polyethylene glycol (boiling point around 400 °C, according to tests carried out in our laboratory) may account for the important rate of mass loss of PE10 during this stage. PFN is the exception, as it mainly decomposes during the third stage. During this last stage, the degradation of the network continues, the C–H bond in phenol is broken and hydrogen gas evolves.

3.2. Chemical analysis

The proximate and ultimate analyses and the pH_{PZC} of the prepared carbons are presented in Table 3. The volatile matter content of the resin samples diminishes significantly during the activated

carbon production process due to the devolatilisation of the functional labile groups through the effect of temperature. As a consequence, the hydrogen and oxygen contents also decrease. Carbon, which is more stable, increases in percentage with respect to the other elements. Activated resin-based samples with carbon contents >96 wt.% are then produced.

After activation with CO₂, the pH increased and the activated samples became more basic than the initial resin sample. This effect was particularly significant in the resin series produced via acid catalysis. Basicity may have been due to oxygen coming from the activating gas (CO₂), that had been incorporated onto the surface of the char in the form of basic oxygen groups (i.e., pyrrone) [31,32] or due to Lewis type basic sites associated to the carbon structure [33].

3.3. Textural characterisation

Fig. 3 shows the N₂ and CO₂ adsorption isotherms of the phenol-formaldehyde resin-based activated carbons at –196 °C and 0 °C, respectively. Most of the phenol-formaldehyde resin-based activated carbons present nitrogen adsorption isotherms of type I, according to the BDDT classification [34], which is characteristic of microporous solids. The E10 and PE1 series show hysteresis loops at $p/p^0 > 0.4$ indicating the presence of a certain mesoporosity in these samples. For each series of activated carbons it can be seen that the higher the burn off degree of the activated carbon, the greater the volume of nitrogen adsorbed. Carbon PFCLA9-42 showed the greatest N₂ uptake.

The CO₂ adsorption isotherms were used to assess the narrow microporosity (pore width <1 nm) in the samples. The shape of the isotherm indicates the micropore size distribution in the activated carbons. It can be observed that intensification of the activation treatment (higher burn-off degrees) results in CO₂ adsorption isotherms with more pronounced slopes that are characteristic of wider micropore size distributions. In contrast, lower burn-off de-

C.F. Martín et al. / Fuel 90 (2011) 2064–2072

2069

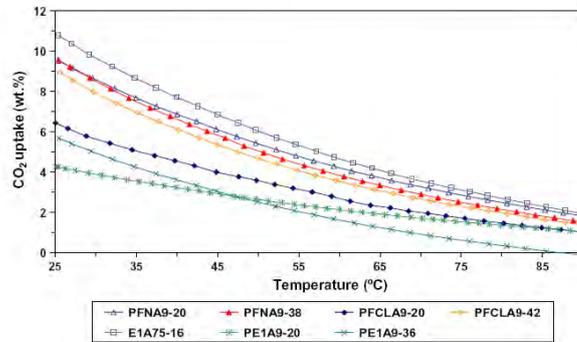


Fig. 4. CO₂ capture capacity profile of phenol–formaldehyde resin-based activated carbons, at atmospheric pressure, in the 25–90 °C temperature range.

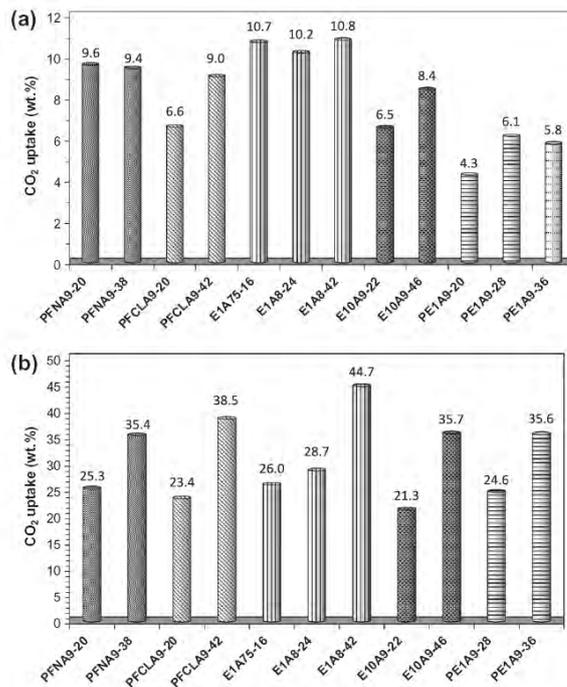


Fig. 5. Maximum CO₂ capture capacities of the phenol–formaldehyde resin-based activated carbons, (a) at atmospheric pressure and room temperature and (b) at 25 bar and room temperature.

2070

C.F. Martín et al./Fuel 90 (2011) 2064–2072

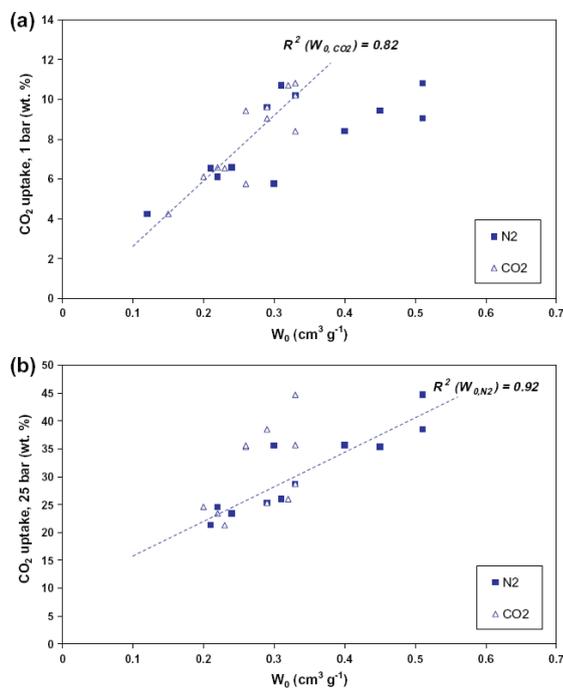


Fig. 6. Correlation of the CO₂ uptakes with micropore volumes, W_{0,N_2} and W_{0,CO_2} . (a) at room temperature and atmospheric pressure and (b) at 25 bar and room temperature.

Table 4 summarises the textural parameters, calculated from the N₂ and CO₂ adsorption isotherms and the helium density of the phenol–formaldehyde resin-based activated carbons.

The activated carbons showed helium densities of around 2 g cm⁻³. Significant textural development, particularly in the microporosity domain, was achieved in the carbons activated to high burn-off degrees. The PFCL and E1 series showed the greatest textural development, with BET surface areas (S_{BET}) of above 1300 m² g⁻¹ and total micropore volumes (W_{0,N_2}) of 0.5 cm³ g⁻¹. Considering that lower temperatures of carbonisation and CO₂ activation were required to produce E1 activated carbons, the addition of 1 wt.% ethylene glycol may have resulted in an enhancement of textural development.

The average micropore widths (L_{0,N_2}), calculated from the Stoekli–Ballerini relation [35], varied with the extent of activation (<1 nm for the lower burn off and >1 nm for the more activated samples). Narrow micropore volumes of between 0.2 and 0.3 cm³ g⁻¹ and an average narrow micropore width (L_{0,CO_2}) of between 0.7 and 0.9 nm were achieved. The PE1 activated carbons showed a lower textural development compared to the other series. This may suggest differences in the effectiveness of polyethylene glycol and ethylene glycol as porogen agents.

From the results of textural characterisation, it can be concluded that activation with carbon dioxide develops texture in

the phenol–formaldehyde resin-based activated carbons, particularly in the microporosity domain. In addition, larger degrees of burn-off not only increase the micropore volumes in the carbons but also widen microporosity.

3.4. Assessment of CO₂ capture capacity

Fig. 4 shows the evolution of the mass of the samples with temperature, during the CO₂ capture tests conducted at atmospheric pressure in the TGA under a CO₂ flow rate of 50 mL min⁻¹. This mass gain was interpreted as the CO₂ uptake of the adsorbents and expressed in terms of mass of CO₂ per mass of dry adsorbent.

All the series of phenol–formaldehyde resin-based activated carbons presented a similar behaviour under these conditions: the capacity to adsorb CO₂ at atmospheric pressure diminished with the increase in temperature. This behaviour is typical of a physisorption based process. In addition, differences in capture capacity between carbons become shorter the higher the temperature. E1A75–16 showed the maximum CO₂ uptake at atmospheric pressure over the selected temperature range. PE1A9–36 lost its capacity to adsorb CO₂ at 85 °C.

Fig. 5a shows the maximum CO₂ capture capacities of the prepared phenol–formaldehyde resin-based activated carbons at atmospheric pressure and 25 °C. Under these conditions, the max-

imum CO₂ uptake corresponded to E1A8-42 which reached 10.8 wt.%. The E1 series exhibited the best performance, with CO₂ uptakes of above 10 wt.%. The PFN and PFCL series reached capture capacities of around 9 wt.%. These values are in good agreement with those obtained for commercial activated carbons [10]. The poorest performance corresponded to the PE1 series which did not exceed 6 wt.%. It should be noted that for some carbon series (i.e., PFN or E1), intensification of the activation process did not enhance the capture capacity of the resultant activated carbon, whereas for others (i.e., PFCL or E10) it did.

Fig. 5b shows the maximum CO₂ capture capacities of the prepared phenol-formaldehyde resin-based activated carbons at 25 bar and room temperature. As expected, capture capacities under these conditions were significantly higher than those at atmospheric pressure. Maximum CO₂ capture capacity also corresponded to E1A8-42 with an uptake of 44.7 wt.%. However, in this case, intensification of the activation process had a significant impact on the capture capacity of the activated carbons at 25 bar.

To relate the results of the CO₂ capture tests to the textural characteristics of the adsorbents, correlations between the CO₂ uptakes at 1 (Fig. 6a) and 25 bar (Fig. 6b) were correlated with the micropore volumes, $W_{0.05}$ and $W_{0.1}$. The general trend that can be observed in these figures is an increase in capture capacity with micropore volume. However, it can also be seen that activated carbons with similar micropore volumes show different capture capacities. This may be due to the different average micropore sizes.

Under atmospheric pressure, the capacity to adsorb CO₂ appears to correlate better with narrow microporosity ($W_{0.05}$). Previous studies have shown that only pore sizes less than 5 times that of the molecular size of the adsorbate are effective for gas adsorption at atmospheric pressure. In the particular case of CO₂, it has been demonstrated empirically [36] as well as by mathematical simulation, using grand canonical Monte Carlo (GCMC) and the nonlocal density functional theory (NLDFT) [37], that only pores of less than 1 nm can be effective for CO₂ adsorption at atmospheric pressure. In contrast, at 25 bar, it is the total microporosity ($W_{0.05}$) in the phenol-formaldehyde resin-derived activated carbons that seems to determine the CO₂ capture capacity. At high pressures CO₂ is also adsorbed in the super-microporosity range (pore sizes between 0.7 and 2 nm) [38].

In a previous work, we demonstrated that from these correlations it is possible to estimate the theoretical limits of the CO₂ capture capacity of an activated carbon under atmospheric and high pressures [39].

4. Conclusions

Activation with carbon dioxide develops the texture of phenol-formaldehyde resin-based activated carbons, particularly in the microporosity domain. Larger burn-off degrees not only increase micropore volume in carbons but also widen microporosity. The addition of ethylene glycol up to 1 wt.% results in an enhancement of the textural development due to the lower temperatures of carbonisation and activation with CO₂.

Even though the chemical and textural characteristics of the resin carbons were similar, significant differences in their CO₂ capture performance were observed. E1 activated carbons displayed the greatest uptakes at room temperature and atmospheric pressure (1 bar), with CO₂ capture capacities of above 10 wt.%. At high pressure (25 bar) and room temperature the CO₂ uptakes of the phenol-formaldehyde resin-based activated carbons varied considerably depending on the degree of activation. The greatest uptake, 44.7 wt.%, was achieved by the E1 carbon activated to 42% burn off.

It has been demonstrated that under atmospheric pressure, the capacity to adsorb CO₂ appears to correlate better with narrow

microporosity ($W_{0.05}$), whereas at 25 bar, it is the total microporosity ($W_{0.05}$) of phenol-formaldehyde resin-derived activated carbons that seems to determine CO₂ capture capacity.

From the results presented it can be concluded that phenol-formaldehyde resin carbons, particularly those prepared with the addition of 1 wt.% of ethylene glycol, show promising characteristics for application in pre-combustion CO₂ capture processes. Further research is currently being undertaken in our research group to tailor and improve the characteristics of resin-based adsorbents without increasing the cost of the production process.

Acknowledgements

This work was carried out with financial support from the Spanish MICINN (Project ENE2008-05087). C.F.M. acknowledges support from the CSIC JAE-Predoc Program co-financed by the European Social Fund.

References

- [1] Yong Z, Mata V, Rodrigues AE. Adsorption of carbon dioxide at high temperature—a review. *Sep Purif Technol* 2002;26:195–203.
- [2] Choi S, Drese JH, Jones CW. Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources. *ChemSusChem* 2009;2:796–854.
- [3] Knowles GP, Delaney SW, Chaffee AL. Diethylenetriamine[propyl(silyl)]-functionalized (DT) mesoporous silicas as CO₂ adsorbents. *Ind Eng Chem Res* 2006;45:2626–33.
- [4] Gray ML, Soong Y, Champagne KJ, Baltrus J, Stevens Jr RW, Tioochinda P, et al. CO₂ capture by amine-enriched fly ash carbon sorbents. *Sep Purif Technol* 2004;35:31–6.
- [5] Plaza MG, Pevida C, Arias B, Feroso J, Arenillas A, Rubiera F, et al. Application of thermogravimetric analysis to the evaluation of aminated solid sorbents for CO₂ capture. *J Therm Anal Calorim* 2008;92:601–6.
- [6] Maroto-Valer MM, Tang Z, Zhang Y. CO₂ capture by activated and impregnated anthracites. *Fuel Process Technol* 2005;86:1487–502.
- [7] Plaza MG, Pevida C, Arenillas A, Rubiera F, Pis JJ. CO₂ capture by adsorption with nitrogen enriched carbons. *Fuel* 2007;86:2204–12.
- [8] Plaza MG, Pevida C, Arias B, Feroso J, Rubiera F, Pis JJ. A comparison of two methods for producing CO₂ capture adsorbents. *Energy Procedia* 2009;1:1107–13.
- [9] Plaza MG, Pevida C, Arias B, Feroso J, Casal MD, Martín CF, et al. Development of low-cost biomass-based adsorbents for postcombustion CO₂ capture. *Fuel* 2009;88:2442–7.
- [10] Pevida C, Plaza MG, Arias B, Feroso J, Rubiera F, Pis JJ. Surface modification of activated carbons for CO₂ capture. *Appl Surf Sci* 2008;254:7165–72.
- [11] Pevida C, Snape CE, Drage TC. Templated polymeric materials as adsorbents for the postcombustion capture of CO₂. *Energy Procedia* 2009;1:869–74.
- [12] Drage TC, Blackman JM, Pevida C, Snape CE. Evaluation of activated carbon adsorbents for CO₂ capture in gasification. *Energy Fuels* 2009;23:2790–6.
- [13] Shigemoto N, Yanagihara T, Sugiyama S, Hayashi H. Material balance and energy consumption for CO₂ recovery from moist flue gas employing K₂CO₃-on-activated carbon and its evaluation for practical adaptation. *Energy Fuels* 2006;20:721–6.
- [14] Metel J, Clausse M, Meunier F. Experimental investigation on CO₂ post-combustion capture by indirect thermal swing adsorption using 13X and 5A zeolites. *Ind Eng Chem Res* 2008;47:209–15.
- [15] Ko D, Sriwardane R, Biegler LT. Optimization of a pressure-swing adsorption process using zeolite 13X for CO₂ sequestration. *Ind Eng Chem Res* 2003;42:339–48.
- [16] Cavenati S, Grande CA, Rodrigues AE. Adsorption equilibrium of methane, carbon dioxide, and nitrogen on zeolite 13X at high pressures. *J Chem Eng Data* 2004;49:1095–101.
- [17] Ruthven DM. *In: Principles of adsorption and adsorption processes*. New York: John Wiley & Sons; 1984.
- [18] Sircar S, Golden TC, Rao MB. Activated carbon for gas separation and storage. *Carbon* 1996;34:1–12.
- [19] Knop A, Pilato LA. *In: Phenolic resins. Chemistry. Applications and performance*. Berlin: Springer-Verlag; 1985.
- [20] Foster AL, Linney HJ, Tension SR, Cory RA, Swan DP. The use of carbons produced from phenolic resins for flue gas desulfurization. *Fuel* 1993;72:337–42.
- [21] Tension SR. Phenolic-resin-derived activated carbons. *Appl Catal., A: General* 1998;173:289–311.
- [22] Yang KT. *In: Gas separation by adsorption processes*. Imperial College Press; 1997.
- [23] Ruthven DM, Farrow S, Knaebel KS. *In: Pressure swing adsorption*. John Wiley & Sons, Inc; 1994.
- [24] Lin CC, Teng H. Influence of the formaldehyde-to-phenol ratio in resin synthesis on the production of activated carbons from phenol-formaldehyde resins. *Ind Eng Chem Res* 2002;41:1986–92.

- [25] Horikawa T, Ogawa K, Mizuno K, Hayashi J, Muroyama K. Preparation and characterization of the carbonized material of phenol-formaldehyde resin with addition of various organic substances. *Carbon* 2003;41:465–72.
- [26] Teng H, Wang SC. Influence of oxidation on the preparation of porous carbons from phenol-formaldehyde resins with KOH activation. *Ind Eng Chem Res* 2000;39:673–8.
- [27] Teng H, Wang SC. Preparation of porous carbons from phenol-formaldehyde resins with chemical and physical activation. *Carbon* 2000;38:817–24.
- [28] Shafizadeh JE, Guonnet S, Tillman MS, Seferis JC. Synthesis and characterization of phenolic resole resins for composite applications. *J Appl Polym Sci* 1999;73:505–14.
- [29] Noh JS, Schwarz JA. Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration. *J Colloid Interf Sci* 1989;130:157–64.
- [30] Chen Y, Chen Z, Xiao S, Liu H. A novel thermal degradation mechanism of phenol-formaldehyde type resins. *Thermochim Acta* 2008;476:39–43.
- [31] Huang MC, Teng H. Urea impregnation to enhance porosity development of carbons prepared from phenol-formaldehyde resins. *Carbon* 2002;40:955–71.
- [32] Papirer E, Li S, Donnet JB. Contribution to the study of basic surface groups on carbons. *Carbon* 1987;25:243–7.
- [33] Leon y Leon CA, Solar JM, Calemma V, Radovic LR. Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon. *Carbon* 1992;30:797–811.
- [34] Brunauer S, Deming LS, Deming WE, Teller E. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. *J Am Chem Soc* 1940;62:1723–32.
- [35] Stoeckli F, Ballerini L. Evolution of microporosity during activation of carbon. *Fuel* 1991;70:557–9.
- [36] Martín-Martínez JM, Torregrosa-Maciá R, Mittelmeijer-Hazeleger MC. Mechanisms of adsorption of CO₂ in the micropores of activated anthracite. *Fuel* 1995;74:111–4.
- [37] Vishnyakov A, Ravikovitch PI, Neimark AV. Molecular level models for CO₂ sorption in nanopores. *Langmuir* 1999;15:8736–42.
- [38] Cazorla-Amorós D, Alcañiz-Monge J, Linares-Solano A. Characterization of activated carbon fibers by CO₂ adsorption. *Langmuir* 1996;12:2820–4.
- [39] Martín CF, Plaza MG, Pis JJ, Rubiera F, Pevida C, Centeno TA. On the limits of CO₂ capture capacity of carbons. *Sep Purif Technol* 2010;74:225–9.

On the limits of CO₂ capture capacity of carbons

C.F. Martín, M.G. Plaza, J.J. Pis, F. Rubiera, C. Pevida, T.A. Centeno*

Instituto Nacional del Carbón (INC), Apartado 73, 33080 Oviedo, Spain

ARTICLE INFO

Article history:
Received 25 March 2010
Received in revised form 9 June 2010
Accepted 9 June 2010

Keywords:
CO₂ capture
Adsorption
Activated carbon

ABSTRACT

This study shows that standard techniques used for carbons characterization, such as physical adsorption of CO₂ at 273 K and N₂ at 77 K, can be used to assess, with a good accuracy, the maximum capacity of carbons to capture CO₂ under post- and pre-combustion conditions. The analysis of the corresponding adsorption isotherms, within the general theoretical framework of Dubinin's theory, leads to the values of the micropore volume, W_0 , and the characteristic energy, E_0 , of the carbons, which provide direct information on the equilibrium CO₂ uptake of the carbons at different pressures and temperatures.

Although in special cases slightly higher values can be obtained, an overall assessment of the textural parameters for a large variety of activated carbons, indicates that a CO₂ uptake upper-bound around 10–11 wt% seems to be realistic for standard activated carbons under post-combustion conditions. In the case of pre-combustion conditions, this limit would not exceed 60–70 wt%.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Current trends in energy supply and use are economically, environmentally and socially unsustainable. Without decisive action, energy-related CO₂ emissions will more than double by 2050. In this context, low-carbon energy technologies will have a crucial role to play. Energy efficiency, many types of renewable energy, carbon capture and storage (CCS), nuclear power and new transport technologies will all require widespread deployment.

The International Energy Agency (IEA) is developing a series of roadmaps for some of the most important technologies. The roadmap on CCS ascertains that CO₂ capture technology is commercially available today, but the associated costs need to be lowered and the technology still needs to be demonstrated at commercial scale. Additional research and development is also needed, particularly to address different CO₂ streams from industrial sources and to test biomass and hydrogen production with CCS [1]. Thus, it is patently clear that reduction of carbon dioxide emissions on an industrial scale requires the development of low-cost capture methods.

A number of different carbon capture processes for post and pre-combustion applications have been tested and deployed at various scales, but it is too early to tell if any particular technology will emerge as the preference for CO₂ capture. Adsorption is considered a promising technology for CO₂ capture applications since adsorbents present high adsorption capacity, great selectivity, good mechanical properties and they remain stable over repeated

adsorption–desorption cycles [2,3]. Selective adsorption of CO₂ on inorganic and organic adsorbents like zeolite, silica gel, alumina and activated carbon is used commercially for separation of bulk CO₂ from gas mixtures and removal of trace CO₂ from a contaminated gas [4]. The varied morphology and surface chemistry of these adsorbents give rise to different characteristics for adsorption of CO₂ as a pure gas or as a component of a gas mixture.

Activated carbons are suitable candidates for CO₂ capture, their adsorption performance being dependent on the pore structure and the properties of the surface chemistry [5,6]. Although capture capacities of activated carbons are, in general, lower than those of zeolites and molecular sieves under low pressure and ambient conditions, they present a series of advantages as CO₂ adsorbents such as larger capacities at higher pressures, ease of regeneration, potential low-cost and less sensitiveness to moisture. Other types of carbonaceous sorbents, such as charcoal and coal, have been studied in a different CO₂ context [7,8] and only recently have been proposed for carbon capture from flue gas [9]. Most of the carbon materials are relatively insensitive to moisture, in contrast to the poor behaviour of zeolites in the presence of moisture [10]. The impact of other components on carbon capacity would be negligible, because they exhibit either low sorption capacity (for example H₂O) or low (ppm-level) concentration (for example SO_x, NO_x), and, hence, do not impact the CO₂ sorption much [9].

Efforts have been made to improve the CO₂ adsorption capacity of carbon-based adsorbents modifying the chemical structure of the carbon by means of impregnation with amines [11–13], heat treatment in the presence of ammonia gas [14] or functionalization with amino groups by electrophilic aromatic substitution [15]; other strategies were based on the introduction of nitrogen-rich carbon precursors as carbon matrix [16].

* Corresponding author. Tel.: +34 98 5110690; fax: +34 98 5297662.
E-mail address: tearesa@iucarecic.es (T.A. Centeno).

Most of the literature on carbons applied to CO₂ capture is based on maximum adsorption capacities determined from CO₂ adsorption isotherms or on equilibrium CO₂ uptakes at the desired temperature. Thus, comparison of the results is not always straightforward and inconsistencies between authors are often found depending on the conditions tested. Besides, little work has been published on the influence of both textural and surface chemistry factors on the CO₂ adsorption capacity. Therefore, the search for an optimized carbon for CO₂ capture becomes highly empirical.

The present contribution, based on the systematic study of series of phenolic resin-derived activated carbons, provides more detailed understanding of CO₂ capture by carbons. It shows that the equilibrium CO₂ uptake capacity under post- and pre-combustion conditions can be evaluated within the general theoretical framework of Dubinin's theory for the volume filling of micropores. The advantage of this approach lies, firstly, in the fact that the textural parameters determining the CO₂ capture capacity of carbons are identified. Secondly, it illustrates that tools widely used for the structural characterization of carbons, such as the physical adsorption of CO₂ at 273 K and N₂ at 77 K, also allow the assessment of the potential of carbons for CO₂ retention under post- and pre-combustion conditions.

2. Theoretical background

Dubinin's theory for the volume filling of micropores was originally developed for the adsorption of single vapours by microporous solids such as activated carbons and zeolites [17,18]. It has gradually been extended to other areas such as the adsorption of water vapour and of mixtures, adsorption from aqueous solutions as well as immersion calorimetry and micropore size distributions.

Dubinin's theory is expressed by the Dubinin–Astakhov (D–A) equation [17,18]:

$$N_a = N_{ao} \exp \left[- \left(\frac{A}{\beta E_o} \right)^n \right] \quad (1)$$

where $A = RT \ln(p_s/p)$. The quantity N_a is the amount adsorbed at relative pressure p/p_s , and N_{ao} is the limiting amount as p tends towards p_s . The latter is related to the total micropore volume $W_o = N_{ao}V_m$, accessible to the molecular probe, V_m being the molar volume in the adsorbed state at a given temperature. E_o , usually given in kJ mol^{-1} , is the so-called characteristic energy of the adsorbent. β is a scaling factor depending on the adsorbate.

For a large variety of microporous carbons, the adsorption data can be fitted over a variable range of relative pressures to Eq. (1) with exponent $n=2$, which corresponds to the Dubinin–Radushkevich equation (D–R) [17,18]:

$$W = W_o \exp \left[- \left(\frac{A}{\beta E_o} \right)^2 \right] \quad (2)$$

The linearization of the D–R equation leads to the micropore volume W_o and the characteristic energy E_o of the carbon. It has been shown that the latter is related to the average micropore width, L_o , of the locally slit-shaped micropores by [19]:

$$L_o (\text{nm}) = \frac{10.8}{E_o (\text{kJ mol}^{-1}) - 11.4} \quad (3)$$

As shown in detail elsewhere [20,21], adsorption of CO₂ by carbons simply follows the Dubinin's theory and, therefore, leads to a common characteristic curve with other small adsorbates, e.g. CH₄ [22], NH₃ [23], C₆H₆ [24]. This means that reliable predictions for CO₂ adsorption/capture at any pressure and temperature can be made using the D–R equation with $\beta(\text{CO}_2) = 0.36$ [21,24] and the corresponding molar volume $V_m(\text{CO}_2)$.

3. Experimental

3.1. Carbons

This study is based on five series of activated carbons derived from phenolic resins. M series were produced by Mast Carbon International Ltd. using a Novolak-type phenolic resin as raw precursor. The control of the CO₂ activation conditions as well as the addition of a solvent pore former (ethylene glycol) prior to the resin curing step result in highly porous carbons with a wide variety of porous textures. Details on the preparation process can be found elsewhere [25–27].

The other series include carbons produced in our laboratory from Resol (PFN-) and Novolak (CLC-, E-, PE-) phenol-formaldehyde resins. In the case of E- and PE-carbons, ethylene glycol and polyethylene glycol (1–10 wt%) were added, respectively, as pore formers. The production process involved a carbonization under inert atmosphere of nitrogen at 700–800 °C and a subsequent activation with carbon dioxide at 750–900 °C to different burn-off degrees.

3.2. Characterization of the textural properties of the carbons

The solids were well characterized by standard adsorption techniques, N₂ at 77 K (Micromeritics ASAP 2010) and CO₂ at 273 K (Micromeritics TriStar 3000). In agreement with Lozano-Castelló et al. [28], the combination of both adsorptives provided valuable information to explain the performance of microporous carbons in CO₂ capture.

The analysis of the adsorption isotherms by means of the D–R Eq. (2) led to the corresponding micropore volume, W_o , and the characteristic energy, E_o , as perceived by the corresponding molecular probe. The average micropore width, L_o , has been obtained by applying Eq. (3). By assuming the model of locally slit-shaped micropores, the micropore volume corresponds to $W_o = (S_{mi}/2)L_o$ and, consequently, the surface area of micropore walls can be estimated by the geometrical relation [17]:

$$S_{mi} (\text{m}^2 \text{g}^{-1}) = \frac{2000 W_o (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})}{L_o (\text{nm})} \quad (4)$$

On the other hand, the reliable technique based on the comparison of the N₂-adsorption isotherm with a reference isotherm (*Vulcan 3G*) led to the surface area, S_c , found in wider pores or on the surface of the solid [29]. The combination of both approaches allowed the estimation of the total surface area of carbons, $S_{\text{total}} = S_{mi} + S_c$.

The mesopore size distributions (diameters D_{ijs}) have been obtained by applying the Kruk–Jaroniec–Sayari (KJS) method to the N₂-adsorption isotherm branch [30]. The main textural properties of the studied carbons are summarized in Table 1.

3.3. CO₂ capture capacities

CO₂ capture capacities at both atmospheric (1 bar) and high pressure (20 bar) were determined at 298 K. Samples were dried at 373 K for 1 h prior to any experiment. For the CO₂ capture tests at atmospheric pressure, a thermogravimetric analyser (Setaram) was used whereas for the high-pressure capture tests a magnetic suspension balance (Rubotherm-VTI) was employed. In both cases equilibrium capture capacities were evaluated by the maximum mass increase of the sample when exposed to a pure CO₂ atmosphere. Thus, the adsorption capacity was reported in terms of mass of CO₂ per mass of dry adsorbent, g CO₂/100 g carbon (wt%).

The D–R Eq. (2) with $V_m(\text{CO}_2, 298 \text{ K}) = 45.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (Ozawa's equation [31]) allowed the calculation of the theoretical equilib-

Table 1
Textural parameters of the phenolic-resin-derived activated carbons.

| Carbon | N ₂ (77 K) – adsorption | | | | CO ₂ (273 K) – adsorption | | | | | | |
|------------|---|---|--|---------------------------------------|--|--|--|--|---|--|---|
| | V _{tot} (N ₂) (cm ³ g ⁻¹) | W ₀ (N ₂) (cm ³ g ⁻¹) | E ₀ (N ₂) (kJ mol ⁻¹) | L ₀ (N ₂) (nm) | S _{tot} (N ₂) (m ² g ⁻¹) | S _{mic} (N ₂) (m ² g ⁻¹) | D ₉₅ (N ₂) (nm) | W ₀ (CO ₂) (cm ³ g ⁻¹) | E ₀ (CO ₂) (kJ mol ⁻¹) | L ₀ (CO ₂) (nm) | S _{tot} (CO ₂) (m ² g ⁻¹) |
| M1 | 0.35 | 0.33 | 27.7 | 0.66 | 1000 | 10 | - | 0.34 | 28.0 | 0.65 | 1046 |
| M2 | 0.55 | 0.51 | 22.9 | 0.64 | 1065 | 11 | - | 0.34 | 27.3 | 0.68 | 1000 |
| M3 | 0.60 | 0.54 | 22.0 | 1.02 | 1059 | 8 | - | 0.34 | 29.8 | 0.70 | 971 |
| M4 | 0.86 | 0.71 | 21.5 | 1.25 | 1125 | 16 | - | 0.35 | 26.2 | 0.72 | 950 |
| M5 | 0.85 | 0.71 | 20.5 | 1.12 | 1125 | 16 | - | 0.35 | 26.2 | 0.72 | 950 |
| M6 | 1.50 | 0.36 | 21.0 | 1.12 | 643 | 269 | 5.2–54.0 | 0.26 | 29.5 | 0.59 | 881 |
| M6b | 0.80 | 0.32 | 22.75 | 0.95 | 674 | 326 | 4.6–22.0 | 0.25 | 30.1 | 0.58 | 862 |
| M7 | 0.55 | 0.29 | 24.2 | 0.84 | 690 | 187 | 24.4 | 0.28 | 29.2 | 0.61 | 918 |
| M8 | 0.71 | 0.45 | 22.8 | 0.95 | 947 | 140 | 26.5 | 0.34 | 27.5 | 0.67 | 1015 |
| M9 | 0.85 | 0.64 | 20.2 | 1.23 | 1041 | 116 | 31.5 | 0.32 | 26.3 | 0.72 | 889 |
| M10 | 1.36 | 0.63 | 20.4 | 1.20 | 1050 | 299 | Broad PSD > 10 | 0.48 | 23.5 | 0.89 | 1079 |
| M11 | 0.27 | 0.25 | 26.5 | 0.71 | 704 | 81 | Broad PSD > 10 | 0.25 | 26.7 | 0.71 | 877 |
| M12 | 0.59 | 0.51 | 22.1 | 1.01 | 1010 | 110 | - | 0.33 | 26.7 | 0.71 | 930 |
| GFPA-20 | 0.30 | 0.29 | 24.3 | 0.84 | 690 | 2 | - | 0.30 | 27.3 | 0.68 | 882 |
| CLC8A9-20 | 0.26 | 0.24 | 22.6 | 0.96 | 500 | 5 | - | 0.22 | 26.6 | 0.71 | 620 |
| CLC8A9-40 | 0.61 | 0.51 | 18.8 | 1.45 | 703 | 9 | - | 0.29 | 25.0 | 0.74 | 784 |
| ELC7A8-16 | 0.11 | 0.11 | 22.1 | 0.82 | 500 | 2 | - | 0.22 | 26.6 | 0.71 | 620 |
| ELC7A8-24 | 0.34 | 0.33 | 22.1 | 0.80 | 723 | 6 | - | 0.32 | 27.0 | 0.69 | 657 |
| ELC7A8-41 | 0.56 | 0.51 | 20.8 | 1.15 | 887 | 15 | - | 0.33 | 26.2 | 0.73 | 904 |
| E10C8A9-46 | 0.52 | 0.40 | 19.2 | 1.38 | 590 | 19 | - | 0.33 | 23.8 | 0.87 | 759 |
| PELCSA9-20 | 0.17 | 0.12 | 21.5 | 1.07 | 224 | 7 | 2.5–7.1 | 0.15 | 26.6 | 0.71 | 423 |
| PELCSA9-27 | 0.29 | 0.22 | 21.0 | 1.12 | 393 | 15 | 7.6 | 0.22 | 25.2 | 0.78 | 564 |
| PELCSA9-36 | 0.52 | 0.38 | 18.8 | 1.46 | 520 | 32 | - | 0.24 | 26.0 | 0.74 | 648 |

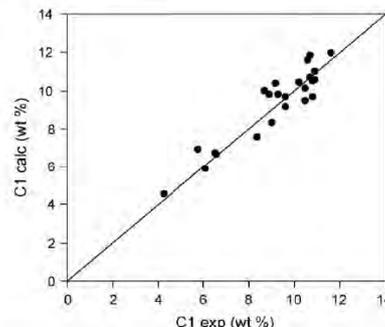


Fig. 1. Correlation between calculated and experimental CO₂ uptake at 1 bar and 298 K for carbons in Table 1, using Eq. (2).

rium CO₂ uptakes using E₀ and W₀ obtained from the standard approach for the characterization of carbons (Table 1).

4. Results and discussion

A suitable basis for a systematic study is provided by the carbons selected in this work. As reported in Table 1, they display total surface areas ranging from 231 to 1349 m² g⁻¹ and cover a wide range of micro- and mesoporosity features. Some materials may be regarded as exclusively microporous with average pore-widths L₀(N₂) between 0.66 and 1.46 nm. Other samples also display contributions from larger pores with relatively narrow uni- and bi-modal mesopore size distributions with maxima between 2.5 and 54 nm. There are also carbons with a broad porosity above 10 nm [32].

The good agreement existing between the experimental CO₂ uptakes under post- and pre-combustion conditions, and the values predicted by Dubinin's theory for 23 activated carbons with a large variety of porous characteristics, confirms that CO₂ capture by carbons responds to a pore volume-filling process and adsorption is not limited to the surface.

Fig. 1 displays the excellent correlation between the experimental CO₂ retention by carbons at 1 bar and 298 K (C1 exp) and the values calculated (C1 calc) from Eq. (2) using the textural parameters derived from standard CO₂ isotherms at 273 K (micropore volume, W₀ [CO₂, 273 K] and characteristic energy, E₀ [CO₂, 273 K]). This is not surprising since, as a consequence of the relatively high saturation pressure of CO₂, the process of CO₂ capture at low pressures corresponds to a small degree of pore filling which involves, exclusively, the narrower micropores in the carbons. On the other hand, standard CO₂ isotherm, typically performed up to relative pressure p/p_s ~ 0.03 at 273 K, provides information on the so-called ultramicroporosity contribution (<1 nm) and does not take into account larger micropores [28].

As a first step, this approach shows that maxima CO₂ retention capacities under post-combustion conditions can only be found for carbons with high micropore volumes coming from micropores below 0.6 nm (E₀ > 29 kJ/mol). This information provides a pathway to the design of optimized carbons for this application.

Secondly, D-R equation offers the possibility to predict with reasonable accuracy the limits for CO₂ capture by carbons under post-combustion conditions. Fig. 2 illustrates the variation of the characteristic energy, E₀ [CO₂, 273 K], with the micropore volume, W₀ [CO₂, 273 K] for a variety of porous carbons obtained from

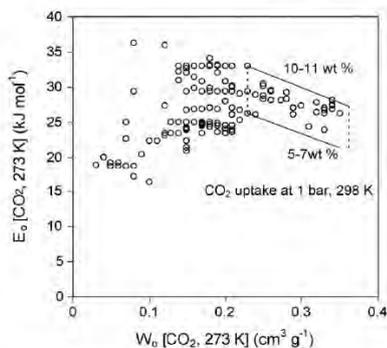


Fig. 2. Variation of the characteristic energy, E_0 [CO₂, 273 K], with the micropore volume, W_0 [CO₂, 273 K], for a variety of porous carbons obtained from different precursors and methods [14,20,33–38].

different precursors and methods [14,20,33–38]. For typical activated carbons, W_0 [CO₂, 273 K] is in the range of 0.2–0.3 cm³ g⁻¹, whereas E_0 [CO₂, 273 K] generally varies from 28 to 30 kJ mol⁻¹ ($L_0 \sim 0.60$ nm). Although in special cases both parameters can reach slightly higher values, an upper-bound around 10–11 wt% CO₂ uptake seems to be realistic for standard activated carbons under post-combustion capture conditions. This limit is also confirmed by data quoted in the literature [2,5].

In the case of pre-combustion conditions, the experimental results do not follow the previous pattern and a different approach must be found to accurately describe CO₂ capture at high pressure. It was observed that CO₂ uptake by carbons at 20 bar (C20 exp) is directly related to the micropore volume and the characteristic energy obtained from the D-R equation applied to adsorption isotherms of N₂ at 77 K.

The good agreement revealed by Fig. 3 between C20 exp and the theoretical values (C20 calc) derived from W_0 [N₂, 77 K] and E_0 [N₂, 77 K] according to Eq. (2) indicates that the retention of CO₂ under pre-combustion conditions occurs by filling of the entire microporosity. This is not accidental, because under such exper-

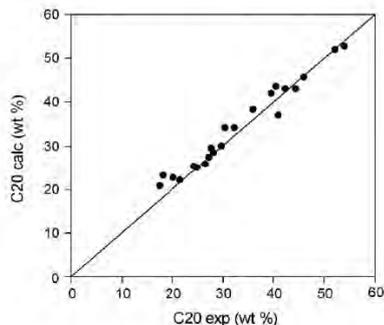


Fig. 3. Correlation between calculated and experimental CO₂ uptake at 20 bar and 298 K for carbons in Table 1, using Eq. (2).

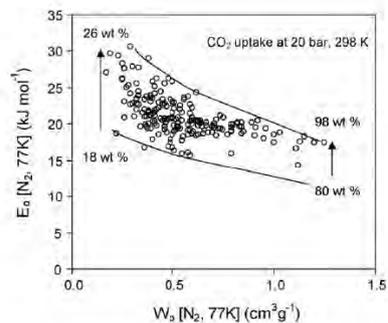


Fig. 4. Variation of the characteristic energy, E_0 [N₂, 77 K], with the micropore volume W_0 [N₂, 77 K], for a variety of porous carbons obtained from different precursors and activation methods [39–43].

imental conditions (298 K and 20 bar), CO₂ adsorption is close to saturation.

As discussed elsewhere [6], the micropore size tends to increase with the micropore volume of carbons as the activation progresses. Such evolution, reflected by Fig. 4 for a variety of activated carbons [39–43], indicates that maxima CO₂ uptakes of around 60–70 wt% would be achieved at 20 bar by standard materials with micropore volumes ranging from 0.6 to 0.8 cm³ g⁻¹, and average micropore size, L_0 (N₂, 77 K), between 0.9 and 1.6 nm (E_0 of around 24–18 kJ mol⁻¹). Higher CO₂ capture capacities of up to 98–100 wt% could only be reached for highly activated carbons with micropore sizes centered in the supermicropore range (1.5–2 nm). This is the case for PX-21, a KOH-superactivated carbon with a total micropore volume of 1.2 cm³ g⁻¹ and an average micropore size around 2.0 nm (E_0 around 17 kJ mol⁻¹).

The comparison between carbons in Table 1, with similar micropore sizes but widely different mesoporosity contribution, suggests that the participation of the wider pores on CO₂ capture appears to be small. Clearly, capture capacity results from the micropore volume and not from the total pore volume. Nevertheless, the presence of larger pores may enhance the kinetics of the CO₂ capture process by providing wider transport paths into the smaller pores. Further evidences on this point will be provided by studies under dynamic conditions.

The experimental data presented in this work correspond to CO₂ capture tests under static conditions. Obviously, there may be numerical changes in the light of data obtained under dynamic performance, but it appears that there are clear limits for the removal of CO₂ by activated carbons under post- and pre-combustion conditions.

5. Conclusions

The systematic analysis of series of activated carbons in the general theoretical framework of Dubinin's theory confirms that the CO₂ capture capacity of carbons essentially responds to a micropore volume-filling process and not to adsorption limited to the surface. It is shown that both micropore volume, W_0 , and average micropore width, L_0 , are the only factors controlling the equilibrium CO₂ capture performance of carbons. In view of the diversity of experimental conditions, the design of carbon materials with optimized capture performance should be conducted differently depending on their application under post- or pre-combustion conditions.

The Dubinin–Radushkevich equation has proved to be a useful tool to estimate the suitability of a carbon to be applied as adsorbent for CO₂ capture. It provides a good prediction of the CO₂ uptake under post- and pre-combustion conditions, on the basis of the micropore volume, W_0 , and the characteristic energy, E_0 , estimated by the analysis of standard CO₂ (273 K) and N₂ (77 K) adsorption isotherms.

The present work leads to the following particular conclusions:

- The process of CO₂ capture under post-combustion conditions (1 bar and 298 K) involves exclusively the smaller micropores of carbons. Maxima CO₂ retention capacities under post-combustion conditions can only be found for carbons with high micropore volume coming from pores below 0.6 nm ($E_0 > 29 \text{ kJ mol}^{-1}$).
- The CO₂ uptake of carbons under pre-combustion conditions (20 bar and 298 K) occurs by filling of the entire microporosity. CO₂ capture capacities up to 98–100 wt% could only be reached for highly activated carbons with pore sizes centered in the supermicroporosity range (1.5–2 nm).
- Although in special cases slightly higher values can be obtained, an overall assessment of the textural parameters, combining the data from CO₂ (273 K) and N₂ (77 K) adsorption on a large variety of activated carbons, indicates that a CO₂ uptake upper-bound around 10–11 wt% seems to be realistic for standard activated carbons under post-combustion conditions. In the case of pre-combustion conditions, this limit would not exceed 60–70 wt%.

Acknowledgements

Thanks are due to Mast Carbon International Ltd. for supplying phenolic-resin-derived activated carbons. Work carried out with financial support from Spanish MICINN (Project ENE2008-05087). C.F.M. acknowledges a JAE-predoctoral grant from Spanish CSIC, co-financed by the European Social Fund.

References

- T. Kerr, B. Beck, P. Taylor, Technology Roadmap: Carbon Capture and Storage, International Energy Agency, 2009.
- Z. Yong, V. Mata, A.E. Rodrigues, Adsorption of carbon dioxide at high temperature – a review, *Sep. Purif. Technol.* 26 (2002) 195–203.
- S. Choi, J.H. Drese, C.W. Jones, Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources, *ChemSusChem* 2 (2009) 796–854.
- D.M. Ruthven, Principles of Adsorption and Adsorption Processes, John Wiley & Sons, New York, 1984.
- S. Sircar, T.C. Golden, M.B. Rao, Activated carbon for gas separation and storage, *Carbon* 34 (1996) 1–12.
- H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso, Activated Carbon, Elsevier, Amsterdam, 2006, pp. 383–444.
- S. Mazumder, P. van Hemert, A. Busch, K-H.A.A. Wolf, P. Tejera-Cuesta, Flue gas and pure CO₂ sorption properties of coal: a comparative study, *Int. J. Coal Geol.* 67 (2006) 267–279.
- M. Mastalerz, H. Gluskoter, J. Rupp, Carbon dioxide and methane sorption in high volatile bituminous coals from Indiana, USA, *Int. J. Coal Geol.* 60 (2004) 43–55.
- M. Radosz, X. Hu, K. Krutkramelis, Y. Shen, Flue-gas carbon capture on carbonaceous sorbents: toward a low-cost multifunctional carbon filter for “green” energy producers, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 3782–3794.
- S. Sjöström, H. Krutka, Evaluation of solid sorbents as a retrofit technology for CO₂ capture, *Fuel* 89 (2010) 1298–1306.
- M.M. Maroto-Valer, Z. Tang, Y. Zhang, CO₂ capture by activated and impregnated anthracites, *Fuel Process. Technol.* 86 (2005) 1487–1502.
- M.G. Plaza, C. Pevida, A. Arenillas, F. Rubiera, J.J. Pis, CO₂ capture by adsorption with nitrogen enriched carbons, *Fuel* 86 (2007) 2204–2212.
- C. Pevida, M.G. Plaza, B. Arias, J. Feroso, A. Arenillas, F. Rubiera, J.J. Pis, Application of thermogravimetric analysis to the evaluation of aminated solid sorbents for CO₂ capture, *J. Therm. Anal. Calorim.* 92 (2008) 601–606.
- C. Pevida, M.G. Plaza, B. Arias, J. Feroso, F. Rubiera, J.J. Pis, Surface modification of activated carbons for CO₂ capture, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 7165–7172.
- M.G. Plaza, C. Pevida, B. Arias, M.D. Casal, C.F. Martín, J. Feroso, F. Rubiera, J.J. Pis, Different approaches for the development of low-cost CO₂ adsorbents, *J. Environ. Eng. ASCE* 135 (2009) 426–432.
- C. Pevida, T.C. Drage, C.E. Snape, Silica-templated melamine-formaldehyde resin derived adsorbents for CO₂ capture, *Carbon* 46 (2008) 1464–1474.
- F. Stoeckli, Characterization of microporous carbons by adsorption and immersion techniques, in: J. Patrick (Ed.), Porosity in Carbons – Characterization and Applications, 67–92, Arnold, London, 1995.
- F. Stoeckli, Dubinin’s theory and its contribution to adsorption science, *Russ. Chem. Rev.* 50 (2001) 2265–2272.
- F. Stoeckli, V. López-Ramón, D. Hugi-Cleary, A. Guillot, Micropore sizes in activated carbons determined from the Dubinin–Radushkevich equation, *Carbon* 39 (2001) 1115–1116.
- F. Stoeckli, A. Guillot, A.M. Slasli, D. Hugi-Cleary, The comparison of experimental and calculated pore size distributions of activated carbons, *Carbon* 40 (2002) 383–388.
- A. Guillot, F. Stoeckli, Reference isotherm for high pressure adsorption of CO₂ by carbons at 273 K, *Carbon* 39 (2001) 2059–2064.
- F. Stoeckli, A. Guillot, D. Hugi-Cleary, A.M. Slasli, Pore size distributions of active carbons assessed by different techniques, *Carbon* 38 (2000) 938–941.
- F. Stoeckli, A. Guillot, A.M. Slasli, Specific and non-specific interactions between ammonia and activated carbons, *Carbon* 42 (2004) 1619–1624.
- A. Linares-Solano, F. Stoeckli, Commentary on the paper “On the adsorption affinity coefficient of carbon dioxide in microporous carbons”, *Carbon* 43 (2005) 658–660.
- S. Tennison, Phenolic-resin-derived activated carbons, *Appl. Catal. A: Gen.* 173 (1998) 289–311.
- V.M. Guniko, O.P. Kozynchenko, A.A. Turov, S.R. Tennison, V.I. Zarko, Y.M. Nychiporuk, T.V. Kulik, B.B. Palyantysya, V.D. Osovskii, Y.G. Ptushinskii, A.V. Turov, Structural and adsorption studies of activated carbons derived from porous phenolic resins, *Colloids Surface A* 317 (2008) 377–387.
- S.R. Tennison, O. Kozynchenko, V. Strelko, A.J. Blackburn, Porous carbons, US Patent 2008032092, 2008.
- D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, Usefulness of CO₂ adsorption at 273 K for the characterization of porous carbons, *Carbon* 42 (2004) 1233–1242.
- S.J. Gregg, K.S.W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, New York, 1982, pp. 94–105.
- M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, Application of large pore MCM-41 molecular sieves to improve pore size analysis using nitrogen adsorption measurements, *Langmuir* 13 (1997) 6267–6273.
- S. Ozawa, S. Kusini, Y. Ogino, Physical adsorption of gases at high pressure: IV. An improvement of the Dubinin–Astakhov adsorption equation, *J. Colloid Interf. Sci.* 56 (1976) 83–87.
- A. Fernández, S. Tennison, O. Kozynchenko, F. Rubiera, F. Stoeckli, T.A. Centeno, Effect of mesoporosity on specific capacitance of carbons, *Carbon* 47 (2009) 1598–1604.
- T.C. Drage, J.M. Blackman, C. Pevida, C.E. Snape, Evaluation of activated carbon adsorbents for CO₂ capture in gasification, *Energy Fuel* 23 (2009) 2790–2796.
- M.G. Plaza, C. Pevida, B. Arias, J. Feroso, M.D. Casal, C.F. Martín, F. Rubiera, J.J. Pis, Development of low-cost biomass-based adsorbents for postcombustion CO₂ capture, *Fuel* 88 (2009) 2442–2447.
- M.G. Plaza, C. Pevida, C.F. Martín, J. Feroso, J.J. Pis, F. Rubiera, Developing almond shell-derived activated carbons as CO₂ adsorbents, *Sep. Purif. Technol.* 71 (2010) 102–106.
- C.O. Ania, J.B. Parra, C. Pevida, A. Arenillas, F. Rubiera, J.J. Pis, Pyrolysis of activated carbons exhausted with organic compounds, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 74 (2005) 518–524.
- T. Alvarez, A.B. Fuertes, J.J. Pis, J.B. Parra, J. Pajares, R. Menéndez, Influence of coal oxidation on the structure of char, *Fuel* 73 (1994) 1358–1364.
- T.A. Centeno, J.J. Pis, J.A. Pajares, A.B. Fuertes, Microporous structure of chars produced by pyrolysis of preoxidized coals, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 34 (1995) 13–28.
- T.A. Centeno, F. Stoeckli, The role of textural characteristics and oxygen-containing surface groups in the supercapacitor performances of activated carbons, *Electrochim. Acta* 52 (2006) 560–566.
- T.A. Centeno, F. Stoeckli, On the specific double-layer capacitance of activated carbons, in relation to their structural and chemical properties, *J. Power Sources* 154 (2006) 314–320.
- G. Lota, T.A. Centeno, E. Frackowiak, F. Stoeckli, Improvement of the structural and chemical properties of a commercial activated carbon for its application in electrochemical capacitors, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 2210–2216.
- M. Olivares-Marín, J.A. Fernández, M.J. Lázaro, C. Fernández-González, A. Macías-García, V. Gómez-Serrano, F. Stoeckli, T.A. Centeno, Cherry stones as precursor of activated carbons for supercapacitors, *Mater. Chem. Phys.* 114 (2009) 323–327.
- M. Domingo-García, J.A. Fernández, M.C. Almazán-Almazán, F.J. López-Garzón, F. Stoeckli, T.A. Centeno, Poly(ethylene terephthalate)-based carbons as electrode material in supercapacitors, *J. Power Sources* 195 (2010) 3810–3813.

Available online at www.sciencedirect.com

The ScienceDirect logo, consisting of a stylized globe icon and the text "ScienceDirect".

Energy Procedia 4 (2011) 1222–1227

**Energy
Procedia**www.elsevier.com/locate/procedia

GHGT-10

Doped phenol-formaldehyde resins as precursors for precombustion CO₂ capture adsorbents

C.F. Martín, S. García, J.J. Pis, F. Rubiera, C. Pevida¹*Instituto Nacional del Carbón, CSIC, Apartado 73, 33080 Oviedo, Spain*

Abstract

The use of solid sorbents for precombustion CO₂ capture, which implies the removal of CO₂ from the shifted-syngas prior to electricity generation, has acquired increasing interest in recent years. As an alternative method for precombustion CO₂ capture, adsorption can be considered a promising technology, offering potential energy savings compared to absorbent systems. Solid sorbents are currently used in pressure swing adsorption (PSA) systems for the purification of hydrogen in petrochemical industries. In the present work, phenol formaldehyde resin-based adsorbents have been prepared to be applied in precombustion CO₂ capture applications. The produced carbons showed superior performance when compared to commercial CO₂ adsorbents and a great selectivity towards CO₂.

© 2011 Published by Elsevier Ltd.

Keywords: CO₂ adsorption, phenolic resins, precombustion capture

1. Introduction

Commercial methods to capture CO₂ have long been used in the chemical and petrochemical industries. These methods, applied to the removal of H₂S and CO₂ from gaseous streams, are mostly based on chemical absorption with aqueous solutions of alkanolamines (MEA, DEA, MDEA), in the case of combustion flue gases, or physical absorption with solvents (Rectisol®, Selexol®), in the case of high CO₂ partial pressures. However, these processes present several drawbacks such as high energy consumption, degradation, short life and high solvent cost [1]. Alternative methods have been proposed for CO₂ capture but, currently, advanced research is focused on membranes and adsorption with solid sorbents [2,3]. Adsorption is considered a promising technology for CO₂ capture applications since adsorbents present high adsorption capacity, great selectivity, good mechanical properties and they remain stable over repeated adsorption-desorption cycles [4,5]. Activated carbons are suitable candidates for CO₂ capture,

¹ Corresponding author. Tel.: +34 985 11 90 90; fax: +34 985 29 76 62.
E-mail address: cpevida@incar.csic.es

their adsorption performance being dependent on the pore structure and the properties of the surface chemistry [6]. Although capture capacities of activated carbons are, in general, lower than those of zeolites and molecular sieves under low pressure and ambient conditions, they present a series of advantages as CO₂ adsorbents such as larger capacities at higher pressures, ease of regeneration, potential low-cost and less sensitiveness to moisture. Phenolic-resin-based activated carbons offer further advantages in that they can be produced in a wide variety of physical forms (including granular or extruded, fibres, monolithic structures), allow close control of porosity, present a very low level of impurities and good physical strength [7,8].

In this work, phenol formaldehyde resins were synthesised with and without the addition of organic additives. These resins were carbonised and activated with CO₂ to produce phenolic-resin-based activated carbons. Samples were chemically and texturally characterised and their CO₂ capture performance evaluated under pure CO₂ flow (adsorption isotherms) and CO₂/H₂ mixtures (breakthrough curves).

2. Experimental

2.1. Synthesis of materials

In this work, phenol formaldehyde resin (PF) samples have been prepared following different synthesis pathways. During the synthesis, phenol and formaldehyde were mixed and heated in the presence of a catalyst. In some cases, an organic additive, ethylene glycol (EG) or polyethylene glycol (PEG), was also added. The following samples were produced: samples NA and CLA were synthesised without additive using NH₄OH and HCl, respectively, as catalyst; samples E1A and PE10 were prepared adding EG (1 wt.%) and PEG (10 wt.%), respectively, during the acid-catalysed synthesis route. Afterwards, the resins were cured in a rotary evaporator by heating under vacuum [9-12].

2.2. Carbonisation and activation with CO₂

The cured resins were then carbonised and activated with CO₂ to develop microporosity in the samples. Carbonisation was performed in a horizontal furnace up to 800°C under a stream of 50 mL min⁻¹ of N₂. Activation with CO₂ was conducted in a vertical furnace, in a flow rate of 10 mL min⁻¹ of CO₂ at 900°C. Activated carbons with various degrees of burn-off were prepared.

2.3. Characterisation

The obtained carbons were characterised in terms of texture and chemical composition. For the textural characterisation, the micropore volume, W_0 [13], the average micropore width, L_0 [14], and the BET surface area, S_{BET} (m²g⁻¹), were determined from the N₂ and CO₂ adsorption isotherms at 77 and 273 K, respectively.

Chemical characterisation involved proximate and ultimate analyses and evaluation of the point of zero charge (pH_{PZC}).

2.4. CO₂ capture capacity

The capture performance of the adsorbents was determined under pure CO₂ and CO₂/H₂ mixtures, to evaluate the equilibrium capacities and the maximum working capacities of the samples, respectively. CO₂ capture tests at 25°C and atmospheric pressure were conducted in a thermogravimetric analyser by recording the mass uptake of the samples when exposed to pure CO₂ atmosphere. High pressure CO₂ and H₂ adsorption isotherms were evaluated in a magnetic suspension balance at 25°C and pressures up to 30 (CO₂) and 40 bar (H₂). The maximum CO₂ uptakes of the samples at high pressures and their selectivity towards CO₂ were assessed.

The CO₂ capture performance of the adsorbents in a binary mixture of CO₂ and H₂ was also evaluated by obtaining the breakthrough curves of the samples in a purpose-built bench-scale system. The maximum working capacities were evaluated after seven consecutive adsorption-desorption cycles that involved an adsorption step at 15 bar and room temperature, followed by complete regeneration of the adsorbent at atmospheric pressure and 80 °C.

3. Results and discussion

3.1. Chemical analysis

Ultimate analysis and pH_{PZC} of the prepared carbons are included in Table 1. The main element in the samples composition is carbon (~97 wt.%). The obtained carbons show basic character ($\text{pH} > 7$), due to the devolatilisation of oxygenated compounds during carbonisation. Basicity also increased after activation with CO_2 , because part of the oxygen that was incorporated to the surface of the char during the activation step is in the form of basic oxygen groups (i.e., pyrone) [12,15].

Table 1 Chemical characterisation of the prepared adsorbents

| Sample | Ultimate Analysis (wt.%, daf) | | | | pH_{PZC} |
|--------|-------------------------------|-----|-----|-----|--------------------------|
| | C | H | N | O* | |
| NA | 97.3 | 0.3 | 0.9 | 1.5 | 8.8 |
| CLA | 97.4 | 0.1 | – | 2.5 | 9.4 |
| E1A | 97.2 | 0.1 | – | 2.7 | 8.8 |
| PE10 | 95.7 | 0.1 | – | 4.2 | 7.5 |

O*: calculated by difference

3.2. Textural characterisation

Table 2 summarises the textural parameters calculated from the N_2 and CO_2 adsorption isotherms at 77 and 273 K, respectively, and the helium density of the PF carbons.

Helium density in PF samples is around 2 g cm^{-3} . Activation with CO_2 resulted in a significant textural development. The prepared carbons are mainly microporous. BET surface areas (S_{BET}) and total micropore volumes ($W_{0\text{N}_2}$) are similar for the activated samples, but lower for the carbonised sample PE10. Analysing the narrow microporosity in the PF carbons, here assessed by the CO_2 adsorption isotherms, differences between the activated samples can be observed. E1A shows the highest narrow micropore volume ($W_{0\text{CO}_2}$) ($0.33 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), most probably as a consequence of the addition of EG during the synthesis. Regarding the average narrow micropore widths ($L_{0\text{CO}_2}$), the activated samples present average values around 0.7 nm while sample PE10 exhibits the smallest average narrow micropore width.

Table 2 Textural parameters calculated from the N_2 and CO_2 adsorption isotherms of PF carbons

| Sample | d_{He} (g cm^{-3}) | N_2 adsorption at 77 K | | CO_2 adsorption at 273 K | |
|--------|---|---|---|--|-------------------------|
| | | S_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) | $W_{0\text{N}_2}$ ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$) | $W_{0\text{CO}_2}$ ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$) | $L_{0\text{CO}_2}$ (nm) |
| NA | 2.08 | 1211 | 0.45 | 0.26 | 0.70 |
| CLA | 2.11 | 1381 | 0.51 | 0.29 | 0.74 |
| E1A | 1.96 | 1369 | 0.51 | 0.33 | 0.73 |
| PE10 | 1.92 | 472 | 0.25 | 0.23 | 0.58 |

Since the molecular size of CO_2 is 0.209 nm, only pores less than 1.0 nm are effective towards CO_2 capture at atmospheric pressure. Thus, the textural characterisation suggests that the produced carbons present suitable porous structure to be applied as CO_2 adsorbents.

3.3. CO_2 capture capacity

Figure 1 shows the CO_2 uptake for each sample at 298 K and atmospheric (1 bar) and high pressure (30 bar). CO_2 capture capacities are expressed in mmol of CO_2 per gram of adsorbent (mmol g^{-1}). These values correspond to the equilibrium CO_2 uptakes under the tested conditions. Figure 1 shows the

correlation between the CO₂ uptakes and the total micropore (W_{0N_2}) and narrow micropore (W_{0CO_2}) volumes.

The maximum CO₂ uptake at atmospheric pressure was achieved by sample E1A, 2.46 mmol g⁻¹, closely followed by samples CLA and NA that reached 2.16 and 2.07 mmol g⁻¹, respectively (see Figure 1). These values are comparable or slightly superior to those assessed on commercial activated carbons [4,16-18].

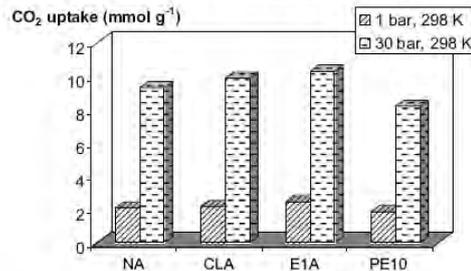


Figure 1. CO₂ uptakes (mmol g⁻¹) at 298 K, and 1 and 30 bar, respectively.

At 30 bar, the maximum CO₂ uptake corresponded to E1A that reached 10.30 mmol g⁻¹, followed by CLA, 9.89 mmol g⁻¹. High-pressure CO₂ capture capacities are greater than those of commercial CO₂ adsorbent materials like zeolite 13X (7.4 mmol g⁻¹ at 32 bar and 298 K [19]) or BPL carbon (8.4 mmol g⁻¹ at 55 bar and 298 K [20]).

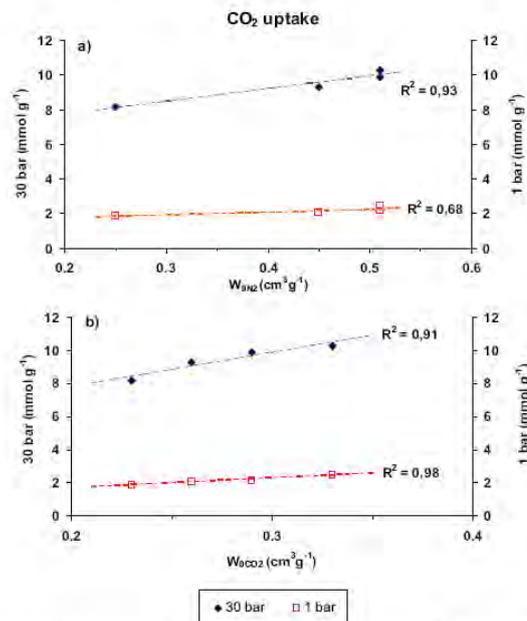


Figure 2. Correlation between the CO₂ uptakes at 1 and 30 bar, and W_{0N_2} (a) and W_{0CO_2} (b).

On the other hand, the carbonised sample, PE10, presented the lowest CO₂ uptakes: 1.86 and 8.18 mmol g⁻¹ at 1 and 30 bar, respectively.

Relating the results of these tests to the textural characteristics of the adsorbents (see Figure 2) it can be observed that there is a good correlation between CO₂ uptake and narrow micropore volume ($W_{0\text{CO}_2}$). In the particular case of CO₂ adsorption at atmospheric pressure, the higher $W_{0\text{CO}_2}$, the greater the CO₂ uptake (Figure 2b). At high pressure there is also a good correlation between the CO₂ uptake and the total micropore volume ($W_{0\text{N}_2}$) that, on the other hand, does not exist at atmospheric pressure (see R² in Figure 2a). At atmospheric pressure the presence of narrow microporosity plays a key role on the CO₂ adsorption performance. However, at higher pressures, CO₂ is also adsorbed on the super-microporosity range (pore sizes between 0.7 and 2 nm). In addition, these correlations show that it is possible to assess the maximum CO₂ adsorption capacity of an adsorbent from its textural characterisation [17].

It is worth to draw attention on sample PE10 that shows a CO₂ uptake at atmospheric pressure comparable to the activated resins. This may be due to the organic additive (PEG) that enhances narrow microporosity development.

The CO₂ capture performance of sample E1A in a ternary mixture containing 20–40 vol.% of CO₂ and 50–70 vol.% H₂ (N₂ balance), was also evaluated. The values of CO₂ adsorption capacities shown in Table 3, were obtained from the average capacity of seven consecutive breakthrough curves.

Table 3 CO₂ capture capacities of E1A at ambient temperature and 15 bar in CO₂/H₂/N₂ mixtures

| Cases | P (bar) | T (K) | CO ₂ (vol%) | H ₂ (vol%) | CO ₂ capture capacity (mmol CO ₂ g ⁻¹) |
|-------|---------|-------|------------------------|-----------------------|--|
| 1 | 15 | 298 | 20 | 70 | 4.57 |
| 2 | 15 | 298 | 40 | 50 | 6.14 |

CO₂ adsorption capacity is reduced when the partial pressure of CO₂ is diminished, as expected for conventional adsorption processes. According to the high pressure CO₂ adsorption isotherms, the maximum CO₂ uptake of E1A was 4.77 mmol g⁻¹ at 3 bar and 6.45 mmol g⁻¹ at 6 bar. Cases 1 and 2 correspond to CO₂ partial pressures in the feed stream of 3 and 6 bar, respectively. Thus, the CO₂ capture capacities assessed during these experiments are close to those of the equilibrium, showing the great selectivity of the carbon towards CO₂.

4. Conclusions

Addition of organic additives, ethylene or polyethylene glycol, during the synthesis of phenol-formaldehyde resins enhanced the textural characteristics of the prepared activated carbons. The CO₂ capture performance of the phenol-formaldehyde resin-based carbons showed promising results at atmospheric and high pressures, when compared to commercial CO₂ adsorbents. In addition, it has been demonstrated that CO₂ adsorption relies on both the width and volume of micropores. The sample produced with addition of ethylene glycol, E1A, reached the greatest CO₂ uptakes (2.46 mmol g⁻¹ at atmospheric pressure and 10.30 mmol g⁻¹ at 30 bar). Great selectivity of the carbons to separate CO₂ from CO₂/H₂ mixtures was observed.

From the results presented here it can be concluded that phenol-formaldehyde resin carbons show promising characteristics to be applied in precombustion CO₂ capture processes. Further research is currently being undertaken in our research group to tailor and improve the characteristic of these resin adsorbents, without increasing the cost of the production process.

5. Acknowledgements

This work was carried out with financial support from the Spanish MICINN (Project ENE2008-05087). C.F.M. acknowledges support from the CSIC JAE-Predoc Program.

6. References

- [1] IEA, International Energy Agency Report. Capturing CO₂. 2007
- [2] Figueroa JD, Fout T, Plasynski S, McIlvried H, Srivastava RD. Advances in CO₂ capture technology—The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program. *Int. J. Greenh. Gas Con.* 2008; 2: 9-20
- [3] Drage TC, Blackman JM, Pevida C, Snape CE. Evaluation of activated carbon adsorbents for CO₂ capture in gasification. *Energy Fuel* 2009; 23: 2790-6
- [4] Yong Z, Mata V, Rodrigues AE. Adsorption of carbon dioxide at high temperature—a review. *Sep. Purif. Technol.* 2002; 26: 195-203
- [5] Choi S, Drese JH, Jones CW. Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources. *ChemSusChem* 2009; 2: 796-854
- [6] Sircar S, Golden TC, Rao M.B. Activated carbon for gas separation and storage. *Carbon* 1996; 34: 1-12
- [7] Foster AI, Linney HJ, Tennison SR, Cory RA, Swan DP. The use of carbons produced from phenolic resins for flue gas desulphurization. *Fuel* 1993; 72: 337-42
- [8] Tennison SR. Phenolic-resin-derived activated carbons. *Appl. Catal. A-Gen.* 1998; 173: 289-311
- [9] Chi-Cheng L, Teng H. Influence of the formaldehyde-to-phenol ratio in resin synthesis on the production of activated carbons from phenol-formaldehyde. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002; 41: 1986-92
- [10] Horikawa T, Ogawa K, Mizuno K, Hayashi J, Muroyama K. Preparation and characterization of the carbonized material of phenol-formaldehyde resin with addition of various organic substances. *Carbon* 2003; 41: 465-72
- [11] Shafizadeh JE, Guionnet S, Tillman MS, Seferis JC. Synthesis and characterization of phenolic resole resins for composite applications. *J. Appl. Polym. Sci.* 1998; 73: 505-14
- [12] Teng H, Wang S-C. Preparation of porous carbons from phenol-formaldehyde resins with chemical and physical activation. *Carbon* 2000; 38: 817-24
- [13] Dubinin MM. Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: Characteristics of their adsorption properties and microporous structures. *Carbon* 1989; 27: 457-67
- [14] Stoeckli F, Ballerini L. Evolution of microporosity during activation of carbon. *Fuel* 1991; 70: 557-9
- [15] Papirer E, Li S, Donnet J-B. Contribution to the study of basic surface groups on carbons. *Carbon* 1987; 25: 243-7
- [16] Pevida C, Plaza MG, Arias B, Feroso J, Rubiera F, Pis JJ. Surface modification of activated carbons for CO₂ capture. *Applied Surface Science* 2008; 254: 7165-72
- [17] Martín CF, Plaza MG, Pis JJ, Rubiera F, Pevida C, Centeno TA. On the limits of CO₂ capture capacity of carbons. *Sep. Purif. Technol.* 2010; 74: 225-9
- [18] Plaza MG, García S, Rubiera F, Pis JJ, Pevida C. Post-combustion CO₂ capture with a commercial activated carbon: comparison of different regeneration strategies. *Chem. Eng. J. In Press.*
- [19] Millward AR, Yaghi OM. Metal-organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature. *J. Am. Chem. Soc.* 2005; 127: 17998-9
- [20] Furukawa H, Yaghi OM. Storage of hydrogen, methane, and carbon dioxide in highly porous covalent organic frameworks for clean energy applications. *J. Am. Chem. Soc.* 2009; 131: 8875-83

Cite this: *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 5475www.rsc.org/materials

PAPER

Hypercrosslinked organic polymer networks as potential adsorbents for pre-combustion CO₂ capture

Claudia F. Martín,^a Ev Stöckel,^b Rob Clowes,^c Dave J. Adams,^b Andrew I. Cooper,^{b,c} Jose J. Pis,^a Fernando Rubiera^a and Cova Pevida^{*,a}

Received 19th October 2010, Accepted 7th February 2011

DOI: 10.1039/c0jm03534c

Hypercrosslinked polymers (HCPs) synthesized by copolymerisation of *p*-dichloroxylylene (*p*-DCX) and 4,4'-bis(chloromethyl)-1,1'-biphenyl (BCMBP) constitute a family of low density porous materials with excellent textural development. Such polymers show microporosity and mesoporosity and exhibit Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface areas of up to 1970 m² g⁻¹. The CO₂ adsorption capacity of these polymers was evaluated using a thermogravimetric analyser (atmospheric pressure tests) and a high-pressure magnetic suspension balance (high pressure tests). CO₂ capture capacities were related to the textural properties of the HCPs. The performance of these materials to adsorb CO₂ at atmospheric pressure was characterized by maximum CO₂ uptakes of 1.7 mmol g⁻¹ (7.4 wt%) at 298 K. At higher pressures (30 bar), the polymers show CO₂ uptakes of up to 13.4 mmol g⁻¹ (59 wt%), superior to zeolite-based materials (zeolite 13X, zeolite NaX) and commercial activated carbons (BPL, Norit R). In addition, these polymers showed low isosteric heats of CO₂ adsorption and good selectivity towards CO₂. Hypercrosslinked polymers have potential to be applied as CO₂ adsorbents in pre-combustion capture processes where high CO₂ partial pressures are involved.

1. Introduction

Carbon Capture and Storage (CCS) technologies offer potential for diminishing CO₂ emissions in the atmosphere. Adsorption is considered a promising technology for CO₂ capture, offering possible energy savings compared to other more established absorption technologies.^{1,2} Different types of solid sorbents have been investigated as potential adsorbents for CO₂ capture. These include supported amines,^{3–6} carbon-based sorbents,^{7–14} supported carbonates^{15,16} and zeolites.^{17–19} Based on the nature of the bonding between the adsorbate molecule and the solid surface, adsorption can be categorized as either physical or chemical. Most adsorptive separation processes depend on physical adsorption rather than chemical adsorption. The requirement for adequate adsorptive capacity restricts the choice of adsorbent for practical separation processes to microporous adsorbents with pore diameters ranging from 2–3 nm. Previous studies have shown that only pores smaller than five times the molecular size of the adsorbate are effective for gas adsorption at atmospheric pressure. This observation was confirmed empirically²⁰ as well as by mathematical simulation using grand canonical Monte Carlo (GCMC) and the non-local density functional theory

(NLDFT).²¹ Since the molecular size of CO₂ is 0.209 nm, only pores less than 1.0 nm are effective towards CO₂ capture at atmospheric pressure.²² However, at higher pressures, CO₂ is also adsorbed in the supermicroporosity range (pore sizes between 0.7 and 2 nm).²²

The work presented here is based on the synthesis of solid adsorbents with the potential to be applied in pre-combustion CO₂ capture—that is, the removal of CO₂ from shifted-syngas prior to electricity generation with additional production of high-purity H₂. Solid sorbents are currently used in pressure swing adsorption (PSA) systems for the purification of hydrogen in petrochemical industries.^{2,23,24} The synthesis gas or hydrogen is used as fuel or chemical raw material: for example, in liquid-fuel manufacturing or ammonia synthesis. The CO₂ can also be used as a chemical raw material for dry ice manufacturing, carbonated beverage production,^{25,26} treatment of alkaline water, dry cleaning processes (supercritical CO₂)²⁷ or in enhanced oil recovery (EOR) from oil wells.²⁸

Regarding PSA processes using solid sorbents, recent studies reveal the increased interest of this technology for pre-combustion CO₂ capture applications, due to the reduced size of the capture system and the increased CO₂ partial pressure when compared to post-combustion capture.^{29,30}

There is currently significant interest in the use of porous networks for gas storage and trapping applications.^{31–35} There are a few different classes of microporous organic polymers (MOPs)³⁶ including hypercrosslinked polymers (HCPs),^{37–41} polymers of intrinsic microporosity (PIMs),^{42,43} conjugated

^aInstituto Nacional del Carbón (INCAR), CSIC, Apartado 73, 33080 Oviedo, Spain. E-mail: cpevida@incar.csic.es

^bUniversity of Liverpool, Robert Robinson Laboratories, Crown Street, Liverpool, L69 7ZD, UK

^cCentre for Materials Discovery, Crown Street, Liverpool, L69 7ZD, UK

microporous polymers (CMPs),^{44–47} and covalent organic frameworks (COFs).³² MOPs can be classified as either amorphous (HCPs, PIMs, CMPs) or crystalline (COFs).³⁶ A possible advantage of MOPs, compared to other microporous materials such as MOFs, zeolites and activated carbons, is the potential synthetic diversity that can be incorporated into these organic structures.⁴⁶

HCPs represent a family of robust microporous organic materials that can exhibit high surface areas.^{37–39,41,48,49} Unlike solution-processable PIMs, the permanent porosity in hyper-crosslinked materials is a result of extensive crosslinking reactions which prevent the polymer chains from collapsing into a dense, non-porous state.^{50,51} The most well-studied hyper-crosslinked materials are “Davankov-type” resins,^{39,48,49} prepared by post-crosslinking of polystyrenic networks. These materials can exhibit apparent BET surface areas as high as 2090 m² g⁻¹ (ref. 52) and have been used as sorbents for organic vapours,⁵³ for the recovery of organic compounds from water,⁵⁴ and in chromatography.⁵⁵ Among other features, the HCPs present robustness and scalability; these materials have good thermal stability, excellent chemical robustness (*e.g.*, to strong acids and bases), and are quite readily produced on a large scale. In addition, they can be produced in a molded monolithic form. Another distinct advantage of the HCPs is their relative low heat of adsorption in comparison with other materials. We have recently reported the synthesis of HCPs by the self-condensation of bischloromethyl monomers such as dichloroxylylene (DCX) and 4,4'-bis(chloromethyl)-1,1'-biphenyl (BCMBP).⁴⁰ These HCPs were predominantly microporous and exhibited Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface areas of up to 1904 m² g⁻¹. Networks based on BCMBP exhibited a gravimetric H₂ storage capacity of 3.68 wt% at 15 bar and 77.3 K.⁴⁰ We were also able to carry out atomistic simulations of gas sorption in these networks.⁵⁶ In this work, HCP networks have been evaluated for CO₂ capture under either atmospheric (post-combustion capture conditions) or high pressure (pre-combustion capture conditions). The results indicate that HCPs can be considered as promising materials for the separation of CO₂ under pre-combustion capture conditions.

2. Experimental

2.1. Chemicals

α,α' -Dichloro-*p*-xylyl (*p*-DCX, Aldrich, 98%), 4,4'-bis(chloromethyl)-1,1'-biphenyl (BCMBP, Aldrich, 95%), and iron(III) chloride anhydrous (FeCl₃, Alfa Aesar-Johnson Matthey Company, 98%) were used as received. As solvents, dodecane (99%), cyclohexane (99%) and *n*-hexane (99%) were purchased from Fischer Scientific. Dichloroethane (DCE, 99.8%, anhydr.) was purchased from Sigma Aldrich. All solvents were used as received.

2.2. General synthesis of HCPs (see Table 1 for % mol mol⁻¹ ratios for individual reactions)

To a solution of monomer(s) in anhydrous dichloroethane (DCE, 5 mL), a slurry of FeCl₃ (0.7 g, 4.3 mmol) in DCE (5 mL) was added under nitrogen atmosphere. The resulting mixture was heated while stirring at 353 K for 18 h. The resulting brown

precipitate was washed well with water and methanol until the filtrate became clear and then finally with diethyl ether. The polymer was dried under vacuum for 24 h at 333 K.

Safety Note: Friedel–Crafts chemistry can be strongly exothermic and can lead to rapid temperature ramps. These reactions can generate very substantial pressures if carried out in sealed tubes.

2.3. Characterization of the polymers

The synthesized polymers were characterized in terms of texture and chemical composition. For the textural characterization, the specific surface areas and micropore volumes were determined from the N₂ and CO₂ adsorption isotherms at 77 K and 273 K, respectively, measured in a Micromeritics ASAP 2420. Nitrogen surface areas were calculated by means of the BET equation and micropore volumes were determined from the Dubinin–Radushkevich (DR) equation applied to the CO₂ and N₂ adsorption isotherms.⁵⁹ Helium densities at 308 K were measured in a Micromeritics Accupyc 1330 pycnometer. Prior to any measurement, the samples were degassed under vacuum at 373 K for approximately 10 h.

Previous studies on the reproducibility of the synthesis of the HCPs (*i.e.*, repeat reactions under the same conditions), showed some variation in both yield and surface area,⁴⁰ possibly because of the propensity for these exothermic reactions to form “hot spots” and the general difficulty in controlling this on a small test scale (<2 g solids). By contrast, the reproducibility of the gas sorption measurements was found to be excellent ($\pm 3\%$).

The chemical characterization involved microanalysis. Heats of CO₂ adsorption were determined in the Micromeritics ASAP 2420 from the experimentally measured CO₂ adsorption isotherms at 273 and 298 K up to a pressure of 1.13 bar.

2.4. Assessment of the CO₂ capture capacity

The CO₂ adsorption capacity of the samples at atmospheric pressure was evaluated in a thermogravimetric analyser (Setaram TGA). In a typical experiment, a sample (~20 mg) was loaded in the TGA and dried at 373 K under inert atmosphere of argon (50 mL min⁻¹) prior to the adsorption experiment. The system was then cooled to room temperature and, after stabilization of the sample mass and temperature (298 K), the argon flow was changed to CO₂ (50 mL min⁻¹). The CO₂ adsorption capacity at 298 K was assessed from the maximum mass increase of the samples when exposed to a pure CO₂ atmosphere.

The CO₂ adsorption capacity at higher pressures was evaluated in a high-pressure magnetic suspension balance (Rubotherm-VTI). Firstly, the samples were degassed at 373 K for 120 min under vacuum. Then, the system was cooled down to room temperature and sequentially pressurized (pressure steps ≈ 2.5 bar) under CO₂ atmosphere from 0.2 to 30 bar allowing to reach adsorption equilibrium. In this way, the CO₂ adsorption isotherms at 298 K were determined. The CO₂ uptake at each pressure was interpreted as the maximum CO₂ adsorption capacity. In addition, H₂ adsorption isotherms at 298 K up to a pressure of 40 bar were also determined following the same procedure.

The selectivity of the prepared HCPs to separate CO₂ from CO₂/H₂ mixtures was estimated by the ratio between the CO₂ and H₂ adsorption capacities at a selected pressure.

3. Results and discussion

3.1. Chemical and textural characterization

Following our previous report,⁴⁰ a series of HCPs was prepared *via* the self-condensation of two bischloromethyl monomers, dichloroxylylene (DCX) and 4,4'-bis(chloromethyl)-1,1'-biphenyl (BCMBP) (Table 1 and Fig. 1). Previous work was carried out using dichloroethane (DCE) as a suitable solvent. For optimisation purposes and to compare the previous synthesis with 'greener' systems, the synthesis of HCPs was also attempted in alternative solvents.

Microanalysis of the polymers is included in Table 2. The prepared HCPs contain mainly carbon (80–86 wt%), the analysis being in agreement with the work carried out previously.⁴⁰ It can be observed that all samples have similar chemical compositions. We have previously demonstrated strong solvent effects for Sonogashira–Hagihara coupling based microporous materials.⁵⁷ This was ascribed to better monomer solubilities promoting reactivity. Presumably, networks with higher degrees of condensation are less able to collapse and densify, thus leading to higher levels of microporosity. It is likely that the same effects are being observed here. Indeed, the lower percentage of carbon found in samples 5–7 as compared to samples 1–4 (Table 2) as well as the lower C/H ratio may be indicative of lower degrees of condensation and the presence of chlorine end groups. Additionally, the differences observed between samples 5–7 and 1–4 may be related to the solvation or lack of solvation by the different potentially porogenic solvents, as rationalized by Sherrington.⁵⁸

Fig. 2 and 3 show the N₂ and CO₂ adsorption isotherms at 77 and 273 K, respectively, for the synthesized polymers. Table 3 summarizes the textural parameters calculated from these isotherms. BET surface areas (S_{BET}) were estimated in the relative pressure range between 0.00003 and 0.3. Total pore volume (V_{p}) was evaluated using the Gurvitch's rule ($p/p^0 = 0.99$). The mesopore volume (V_{meso}) was calculated by the Hybrid Density Functional Theory (DFT), assuming cylindrical pores in pillared clay,⁶⁰ non-regularization and medium smoothing. Micropore volumes, W_{0,N_2} (total micropore volume, estimated at relative pressures < 0.1) and W_{0,CO_2} (narrow micropore volume, estimated at relative pressures < 0.01) were calculated by the DR equation⁵⁹ applied to the N₂ and CO₂ adsorption isotherms (assuming affinity coefficients of 0.33 for N₂ and 0.36 for CO₂). Average widths of the narrow micropores, L_{0,CO_2} , were estimated applying the Stoekli–Ballerini relation to the CO₂ adsorption isotherms.⁶¹

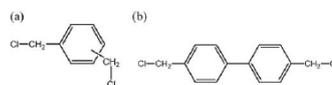


Fig. 1 Monomers used for the synthesis of the hypercrosslinked polymer networks: (a) DCX: α,α' -dichloro-*p*-xylylene and (b) BCMBP: 4,4'-bis(chloromethyl)-1,1'-biphenyl.

Polymers 1 to 4 showed type IV N₂ adsorption isotherms, according to the BDDT classification,⁶² characterized by the presence of a hysteresis loop at relative pressures above 0.4. This suggests the presence of significant mesoporosity besides microporosity. Great similarities in N₂ adsorption up to relative pressures around 0.4 were observed. However, hysteresis loops at higher relative pressures show differences and so does the mesoporosity in the samples. Samples 5, 6 and 7 showed negligible N₂ adsorption. Polymer 4 showed the greatest N₂ uptake.

Fig. 3 shows the CO₂ adsorption isotherms at 273 K for HCPs (1 to 7). Sub-atmospheric CO₂ adsorption isotherms at 273 K allow the evaluation of microporosity with pore sizes of less than 1 nm. Differences in the volumes of CO₂ adsorbed and the shape of the isotherms can be observed. Polymers 5, 6 and 7 showed little adsorption of CO₂ with curved isotherms that suggest the presence of narrow micropore distributions. Samples 1 to 4 presented similar CO₂ isotherms characterized by rectilinear shape that indicates the presence of wider micropores. The highest CO₂ uptake corresponded to sample 4.

The textural parameters calculated from the N₂ and CO₂ adsorption isotherms are summarized in Table 3. The absolute densities measured at 308 K for all HCPs were recorded to be around 1 g cm⁻³. The HCPs synthesized using cyclohexane, *n*-hexane and dodecane as solvents (polymers 5, 6 and 7) showed negligible total pore volume and BET surface areas. Polymers 1 to 4, synthesized with DCE, showed S_{BET} values around 1600 m² g⁻¹, slightly lower than those previously reported,⁴⁰ and micropore volumes, W_{0,N_2} , around 0.6 cm³ g⁻¹. Mesoporosity in these polymers showed more dispersion with mesopore volumes ranging from 0.3 to 0.5 cm³ g⁻¹. Polymer 4 exhibited the lowest mesopore volume but the greatest total pore volume.

Regarding the evaluation of narrow microporosity it can be observed in Table 3 that values around 0.3 cm³ g⁻¹ and 0.9 nm for the narrow micropore volume, W_{0,CO_2} , and average narrow micropore width, L_{0,CO_2} , respectively, were obtained. From these results, it can be concluded that replacement of DCE by alkane solvents in the HCP synthesis does not enhance the textural development. However, the ratio DCX/BCMBP during the synthesis may influence the development of mesoporosity in the polymers.

Table 1 Details on the synthesis of the series of hypercrosslinked polymers (monomer ratios given in % mol mol⁻¹)

| Sample | DCX | BCMBP | DCX/g | BCMBP/g | FeCl ₃ /g | DCE/mL | Cyclo-hexane/mL | <i>n</i> -Hexane/mL | Dodecane/mL |
|--------|-----|-------|-------|---------|----------------------|--------|-----------------|---------------------|-------------|
| 1 | 0 | 100 | 0.00 | 1.069 | 0.696 | 10 | — | — | — |
| 2 | 25 | 75 | 0.188 | 0.804 | 0.688 | 10 | — | — | — |
| 3 | 50 | 50 | 0.380 | 0.537 | 0.699 | 10 | — | — | — |
| 4 | 75 | 25 | 0.570 | 0.269 | 0.704 | 10 | — | — | — |
| 5 | 25 | 75 | 0.185 | 0.806 | 0.687 | — | 10 | — | — |
| 6 | 25 | 75 | 0.187 | 0.806 | 0.708 | — | — | 10 | — |
| 7 | 25 | 75 | 0.189 | 0.806 | 0.690 | — | — | — | 10 |

Table 2 Chemical characteristics of HCPs

| Sample | Ultimate microanalysis (wt%, db) | |
|--------|----------------------------------|------|
| | C | H |
| 1 | 83.71 | 5.22 |
| 2 | 86.28 | 5.27 |
| 3 | 83.09 | 5.30 |
| 4 | 81.56 | 5.34 |
| 5 | 78.41 | 6.13 |
| 6 | 80.96 | 5.29 |
| 7 | 79.51 | 5.53 |

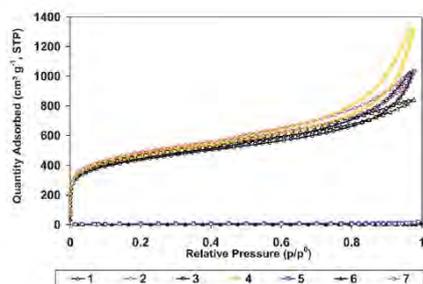
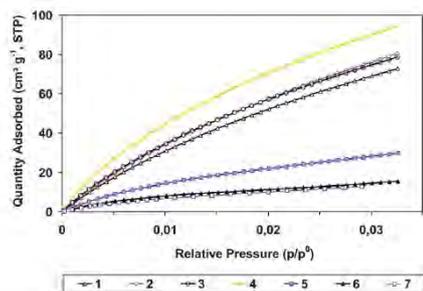
Fig. 2 N₂ adsorption isotherms at 77 K for HCPs.Fig. 3 CO₂ adsorption isotherms at 273 K for HCPs.

Fig. 4 shows the pore size distribution assessed by the Hybrid DFT method, assuming a model of cylindrical pores in pillared clay. In general, polymers presented here showed pore size distributions with maxima centered in the supermicroporosity range (2 nm > micropore width > 0.7 nm), in agreement with the average micropore widths (0.8–0.9 nm) determined from the Stoekli-Ballerini relation (see Table 3).

3.2. Isosteric heat of adsorption of CO₂

The isosteric heat of adsorption (Q_{st}), which is defined as the difference in the partial molar enthalpy of the adsorbate

between the gas phase and the adsorbed phase, represents the strength of the adsorbate-adsorbent interactions. Quantification of Q_{st} is very important for the design of adsorption processes because the heat released upon adsorption is partially adsorbed on the sorbent which causes a rise in the sorbent temperature and thus influences the local adsorption equilibrium and kinetics and, as a result, the overall gas separation efficiency.⁶³ Adsorption isotherms of CO₂ were obtained at different temperatures, 273 K and 298 K, and were used for the calculation of the isosteric heat of adsorption, based on the Clausius-Clapeyron equation.⁶⁴ The isosteric heats of adsorption are plotted in Fig. 5 as a function of the amount of CO₂ adsorbed.

In Fig. 5 it can be observed that at lower loadings (<20 cm³ g⁻¹, STP) the performance of the samples differs and the heats of adsorption can slightly increase (polymers 3 and 4), decrease (polymer 2) or stay constant (polymer 1). This behaviour may be assigned to uncertainties in the evaluation procedure because at very low pressures, the isotherm measurements at lower temperatures may not be precise for strongly adsorbed gases.⁶⁵ However, at higher loadings the heats of adsorption of CO₂ reach nearly constant values with loading of approximately 21 kJ mol⁻¹ for polymers 2, 3 and 4 and 23.5 kJ mol⁻¹ for polymer 1. Generally, these results indicate an energetically homogeneous surface of the polymers.

Other nanoporous materials like MIF (aluminium-free ZSM-5 type zeolite), IRMOFs (isoreticular MOFs) and SWNT (single-wall carbon nanotubes) present heterogeneous surfaces so there exist significant differences in the heat of CO₂ adsorption at low and high loadings.⁶⁶ For MOFs with BET surface areas ranging from 1200 to 1600 m² g⁻¹—that is, similar S_{BET} values to those reported here—higher heats of adsorption for CO₂ at low coverage were reported (~35 kJ mol⁻¹).⁶⁷ These were found to decrease to approximately 25 kJ mol⁻¹ at higher gas loadings. Significant increases in the isosteric heat were observed for the adsorption of CO₂ in amine-grafted MOFs, particularly at very low loadings: a maximum value of Q_{st} of 90 kJ mol⁻¹ was observed, indicating a strong and selective interaction of CO₂ with the amine functionalities.⁶⁸ This value compares well with previously reported data obtained for amine-functionalized silicas (100 kJ mol⁻¹).⁶⁹ High enthalpies at zero coverage were also observed for cation-exchanged zeolites such as NaX (49 kJ mol⁻¹) and Na-ZSM-5 (50 kJ mol⁻¹) that decrease with coverage to a plateau around 30 kJ mol⁻¹.⁶⁴

Isosteric heats of CO₂ adsorption for these HCPs are similar to those obtained for activated carbons which have Q_{st} values of approximately 20.3 kJ mol⁻¹,⁷⁰ reflecting the structural similarities between the two kinds of carbonaceous materials. Multi-wall carbon nanotubes (CNT) and amine-grafted CNT present average heats of CO₂ adsorption around 11.8 kJ mol⁻¹ and 18.9 kJ mol⁻¹,⁷¹ respectively, lower than those assessed for HCPs and many kinds of zeolites.⁷²

3.3. CO₂ capture capacity

CO₂ capture capacities of the prepared HCPs were evaluated at atmospheric and high pressures (up to 30 bar) at room temperature (298 K).

Table 3 Absolute density, ρ_{He} , and textural parameters calculated from the N_2 and CO_2 adsorption isotherms at 77 and 273 K, respectively^a

| Sample | ρ_{He} | N_2 adsorption at 77 K | | | | CO_2 adsorption at 273 K | | |
|--------|--------------------|---------------------------------|----------------|-------------------|--------------------|-----------------------------------|---------------------|--|
| | | S_{BET} | V_{p} | V_{meso} | W_{0,N_2} | W_{0,CO_2} | L_{0,CO_2} | |
| 1 | 1.04 | 1646 | 1.26 | 0.51 | 0.66 | 0.27 | 0.9 | |
| 2 | 0.93 | 1684 | 1.47 | 0.50 | 0.64 | 0.29 | 0.9 | |
| 3 | 1.03 | 1531 | 1.44 | 0.40 | 0.60 | 0.28 | 0.9 | |
| 4 | 1.09 | 1642 | 1.74 | 0.33 | 0.59 | 0.31 | 0.8 | |
| 5 | 0.93 | 13 | 0.02 | — | — | 0.13 | 0.9 | |
| 6 | 1.09 | 3 | 0.01 | — | — | 0.06 | 0.8 | |
| 7 | 1.13 | 9 | 0.02 | — | — | 0.05 | 0.8 | |

^a ρ_{He} (g cm^{-3}): helium density; S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$): Brunauer, Emmet and Teller surface area; V_{p} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$): total pore volume; V_{meso} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$): mesopore volume (Hybrid DFT); W_{0,N_2} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$): total micropore volume at $p/p^0 < 0.1$ (DR equation); W_{0,CO_2} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$): narrow micropore volume at $p/p^0 < 0.01$ (DR equation) and L_{0,CO_2} (nm): average narrow micropore width (Stoeckli-Ballerini relation).

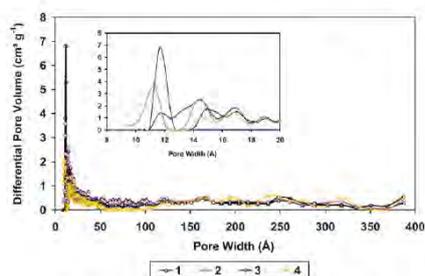
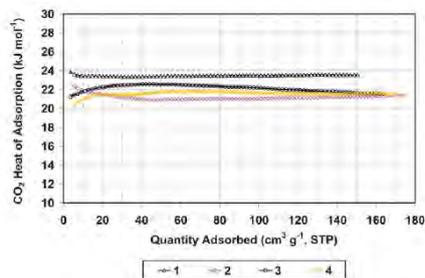


Fig. 4 Pore size distributions for HCPs (inset shows the detail of the micropore region).

Fig. 5 Heats of adsorption of CO_2 for HCPs.

3.3.1. Atmospheric pressure tests. Fig. 6 shows the mass uptake of the samples during tests conducted on the TGA under a CO_2 flow (50 mL min^{-1}). CO_2 uptakes are expressed in terms of mass of CO_2 per mass of dry adsorbent. The HCPs show a CO_2 capture capacity of approximately 7 wt%. Due to their low textural development, the poorest performance corresponded to samples 5, 6 and 7 with CO_2 uptakes that do not exceed 2.5 wt% (0.6 mmol g^{-1}).

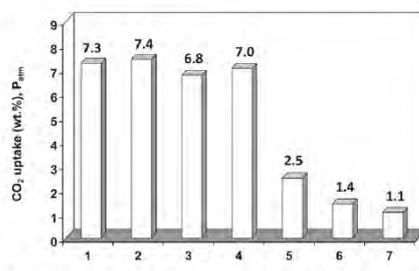
Fig. 6 CO_2 uptakes of the HCPs evaluated at atmospheric pressure and 298 K.

Fig. 7 shows that CO_2 uptakes at atmospheric pressure and ambient temperature seem to correlate better with narrow micropore volumes, W_{0,CO_2} , than with total micropore volumes, W_{0,N_2} . Microporous activated carbons from phenol-formaldehyde resins⁷³ have also been included in Fig. 7 to validate the correlation. HCPs fall below the fitted line in Fig. 7b, suggesting that experimental CO_2 capture capacities are lower than could be theoretically expected, according to their narrow micropore volume. CO_2 adsorption at atmospheric pressure is sensitive to the micropore width^{20,21} and it has been demonstrated for activated carbons that micropore widths lower than 0.7 nm are the most active towards CO_2 capture at atmospheric pressure.⁷³ Thus, the presence of supermicropores ($2 \text{ nm} >$ micropore width $> 0.7 \text{ nm}$) in these samples could account for the deviation from the fitted line (Fig. 7b).

3.3.2. High pressure tests. Fig. 8 presents the CO_2 and H_2 uptakes of some of the HCPs at 30 bar and 298 K. These values were obtained from the corresponding adsorption isotherms at 298 K. For polymers 1 to 4 the CO_2 adsorption capacity at 30 bar is significantly greater (by nearly two orders of magnitude) than the H_2 uptake. The highest value corresponded to polymer 1 with 0.1 wt% H_2 uptake; for the rest of the samples the values were insignificant in comparison with the CO_2 uptake. Therefore, the polymers may be selective to the separation of CO_2 from CO_2/H_2 mixtures (pre-combustion conditions). All tested polymers present significant CO_2 adsorption at 30 bar reaching values of

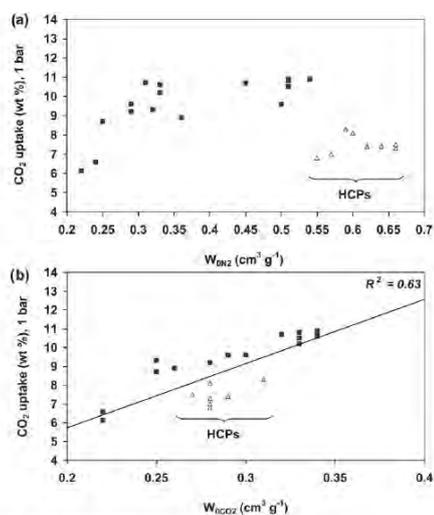


Fig. 7 Correlation of the CO₂ uptake at 1 bar with textural parameters (triangles: HCPs, squares: carbon-based adsorbents).²⁹ (a) total micropore volume, W_{0,N_2} and (b) narrow micropore volume, W_{0,CO_2} .

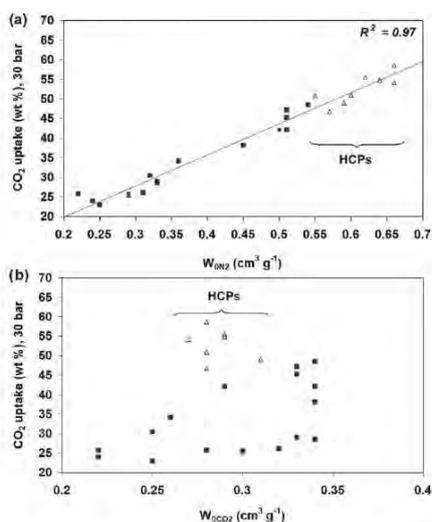


Fig. 9 Correlation of the CO₂ uptake at 30 bar with textural parameters (triangles: HCPs, squares: carbon-based adsorbents).²⁹ (a) total micropore volume, W_{0,N_2} and (b) narrow micropore volume, W_{0,CO_2} .

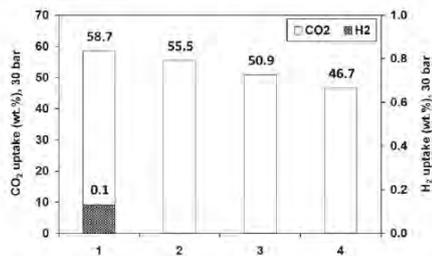


Fig. 8 CO₂ and H₂ uptakes of the HCPs evaluated at 30 bar and 298 K.

approximately 50 wt%. The maximum CO₂ uptake corresponded to sample 1 that reached 59 wt% (13.4 mmol g⁻¹). This polymer also exhibited the highest heat of CO₂ adsorption (see Fig. 5).

As for the atmospheric pressure tests, the CO₂ uptakes at 30 bar were related to the textural parameters of the polymers (Fig. 9). Contrary to the observed trend in the atmospheric pressure CO₂ capture tests, a good linear correlation exists between high pressure CO₂ uptakes and total micropore volume, W_{0,N_2} of the polymers. Thus, CO₂ uptake at high pressure seems to depend on the total micropore volume, independently of the micropore size.

At atmospheric pressure the narrow micropore volume (pore sizes below 1.0 nm), evaluated by the CO₂ adsorption isotherm at 273 K, determines the maximum CO₂ uptake. This is not

surprising since, as a consequence of the relatively high saturation pressure of CO₂, the process of CO₂ capture at low pressures corresponds to a small degree of pore filling which involves, exclusively, the narrower micropores in the carbons. At high pressure (30 bar) the total micropore volume, determined by the N₂ adsorption isotherm at 77 K, is the textural parameter more directly related to the CO₂ capacity of the materials. The good agreement revealed by Fig. 9a indicates that the retention of CO₂ under pre-combustion conditions (high pressures) occurs by filling of the entire microporosity. This is not accidental, because under such experimental conditions (298 K and 30 bar), CO₂ adsorption is close to saturation.

In Table 4, the CO₂ uptakes of the HCP polymers prepared in this work are compared with other CO₂ adsorbents that have shown promising performance. Most of the current literature on CO₂ physisorbents is based on zeolite-like materials and MOFs. The wide range of experimental conditions used to evaluate the CO₂ uptakes makes it difficult to make precise comparisons between different physisorbents. The selection of CO₂ adsorbents for particular applications is governed by the process design and desired process performance.

Selective adsorption of CO₂ on micro/mesoporous inorganic and organic adsorbents such as zeolites, silica gels, aluminas and activated carbons is used commercially for the separation of bulk CO₂ from a gas mixture and removal of trace CO₂ from a contaminated gas. Selective adsorption of CO₂ over gases like CO, CH₄, N₂, O₂ and H₂ by these materials is caused by van der Waals attraction between the CO₂ molecule and the adsorbent surface as well as by the pole-pole and pole-ion interactions

Table 4 CO₂ capture performance of adsorbent materials

| Materials | CO ₂ Heat of Adsorption/kJ mol ⁻¹ | CO ₂ adsorption capacity/mmol g ⁻¹ | Conditions (<i>P</i> , <i>T</i>) | References |
|---|---|--|---|----------------|
| HCP 1 | 23.5 | 1.7 13.3 | 1 bar, 298 K 30 bar, 298 K | This work |
| HCP 2 | 21.2 | 1.7 12.6 | 1 bar, 298 K 30 bar, 298 K | This work |
| HCP 3 | 22.1 | 1.6 11.6 | 1 bar, 298 K 30 bar, 298 K | This work |
| HCP 4 | 21.6 | 1.6 10.6 | 1 bar, 298 K 30 bar, 298 K | This work |
| Ni ₂ (BDC) ₂ Dabco ^a | 20.4 | 12.5 14.8 | 15 bar, 298 K 24 bar, 298 K | 74 75 |
| Zn ₂ (BDC) ₂ Dabco ^a | 21.6 | 2.1 13.7 | 1 bar, 298 K 15 bar, 298 K | 74 74 |
| ZIF-70 | — | 2.2 | 1 bar, 298 K | 67 |
| USO-2-Ni | — | 13.6 | 25 bar, 298K | 75 |
| USO-2-Ni-A ^b | — | 3.2 | 1 bar, 298 K | 75 |
| Zeolite 13X | 37.2 | 7.4 3.3 | 32 bar, 298 K 1 bar, 323 K | 19 76 |
| Zeolite NaX | 49.0 | 7.8 | 30 bar, 302 K | 77 |
| AC-MAXSORB | 16.2 | 25.0 2.1 | 35 bar, 298 K 1 bar, 301 K | 78 79 |
| AC-Norit R1 | 22.0 | 10 | 30 bar, 298 K | 77 |
| AC-Norit RB2 | — | 9.5 | 40 bar, 298 K | 32 |
| BPL carbon | 23.3 | 8.4 1.9 1.9 | 55 bar, 298 K 1 bar, 298 K 1 bar, 301 K | 32 67 79 |
| COF-102 | — | 27.3 | 55 bar, 298 K | 32 |
| MOF-177 | 35.0 | 32.5 20.0 | 30 bar, 298 K 15 bar, 298 K | 35 74 |
| MOF-5(IRMOF-1) | 34.1 | 1.9 21.7 | 1 bar, 298 K 35 bar, 298 K | 76 35 |
| MCM-48 ^c | — | 0.8 | 1 bar, 298 K | 80 |
| MIL-53(Al, Cr) ^d | 36.0 | 10 | 25 bar, 302 K | 77 |
| MIL-47(V) ^d | — | 11 | 20 bar, 302 K | 77 |
| PAF-1 ^e | — | 29.5 | 40 bar, 298 K | 83 |

^a Three dimensional pillared-layer-metal-organic framework. ^b Amine functionalized MOF. ^c A type of amine-attached silica. ^d MIL = materials of Institut Lavoisier (mesoporous MOFs). ^e Microporous polyphenylene network.

between the permanent quadrupole of the CO₂ molecules and the polar and ionic sites of the adsorbent surface. The varied morphology and surface chemistry of these physisorbents give rise to strikingly different characteristics for sorption of CO₂ as a pure gas or as a gas mixture. These materials show different adsorption capacities of CO₂ at a given gas pressure and temperature. In addition, the low to moderate isosteric heats of adsorption of these adsorbents permit reversible adsorption of CO₂ and relatively easier desorption of CO₂ from these materials. In particular, zeolites exhibit extremely high capacity for CO₂ at a very low pressure because of the very strong quadrupole-ion interaction. Physical adsorption of CO₂ by microporous zeolite 13X has been reported to provide high CO₂ adsorption capacity at ambient temperature, but there is a relatively high energy requirement for regeneration, especially in the presence of water.¹⁹

Recently, a range of microporous crystalline zeolite analogues has been developed, in particular, metal-organic frameworks (MOFs), covalent organic frameworks (COFs) and zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) that exhibit exceptional uptakes and selectivity to CO₂. MOFs and COFs present very large specific surface areas (>3000 m² g⁻¹, ref. 32) but in some cases limited physicochemical stability. On the other hand, ZIFs present lower surface areas (up to 1700 m² g⁻¹, ref. 67) but higher chemical stabilities. Several groups have reported MOFs that have high

CO₂ adsorption capacity at ambient temperature under dry conditions.^{35,75,77}

Amorphous microporous organic polymers have received recent interest in gas storage applications.^{40,56,81,82} They present surface areas up to 1900 m² g⁻¹ (ref. 40) with the exception of the recently reported PAF-1 that exhibits a BET surface area >5000 m² g⁻¹.⁸³ Capture capacities at atmospheric pressure and room temperature of the tested HCPs are similar to other carbon-based adsorbents, like commercial activated carbons,^{79,67} higher than some MOFs^{74,76} and lower than zeolite 13X⁷⁶ and amine-functionalized MOFs.⁷⁵ At higher pressures (~30 bar) these HCPs reached capture capacities superior to zeolite-based adsorbents^{19,77} and activated carbons⁷⁷ but inferior to PAF-1,⁸³ and the highest surface area MOFs and COFs. However, taking into account the low isosteric heat of CO₂ adsorption and the selectivity towards CO₂ of these HCPs, they may be suitable candidates for pre-combustion capture applications where high CO₂ partial pressures are involved.

4. Conclusions

A series of hypercrosslinked polymers has been characterized and tested for CO₂ capture. HCPs synthesized using DCE as solvent presented suitable microporosity development for CO₂ adsorption purposes. However, use of cyclohexane, *n*-hexane

and dodecane as solvents resulted in negligible textural development. CO₂ capture capacities were evaluated in pure CO₂ under atmospheric and high pressures and room temperature. Maximum CO₂ uptakes of up to 13.4 mmol g⁻¹ (59 wt%) at 298 K and 30 bar were reached.

CO₂ capture capacities of the HCPs are comparable to those of high-surface area adsorbents found in the literature. In addition, these polymers are relatively inexpensive and present low isosteric heats of CO₂ adsorption and good selectivity towards CO₂. Thus, HCPs synthesized in this work show promising characteristics to be applied in pre-combustion CO₂ capture processes by means of PSA cycles.

Acknowledgements

We are grateful for funding to EPSRC via EP/G061785/1 and MICINN via Project ENE2008-05087. C.F.M. is grateful to the CSIC JAE-Predoc Program, co-financed by the European Social Fund, for funding a short stay at the Department of Chemistry, University of Liverpool. A.I.C. is a Royal Society Wolfson Merit Award holder.

References

- J. D. Figueroa, T. Fout, S. Plasynski, H. McIlvried and R. D. Srivastava, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 2008, **2**, 9–20.
- A. D. Ebner and J. A. Ritter, *Sep. Sci. Technol.*, 2009, **44**, 1273–1421.
- G. P. Knowles, J. V. Graham, S. W. Delaney and A. L. Chaffee, *Fuel Process. Technol.*, 2005, **86**, 1435–1448.
- M. L. Gray, Y. Soong, K. J. Champagne, J. Baltrus, R. W. Stevens, Jr, P. Toochinda and S. S. C. Chuang, *Sep. Purif. Technol.*, 2004, **35**, 31–36.
- X. Xu, C. Song, J. M. Andresen, B. G. Miller and A. W. Scaroni, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2003, **62**, 29–45.
- T. Filburn, J. J. Helble and R. A. Weiss, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, **44**, 1542–1546.
- M. Radosz, X. Hu, K. Krukramelis and Y. Shen, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, **47**, 3783–3794.
- M. M. Maroto-Valer, Z. Tang and Y. Zhang, *Fuel Process. Technol.*, 2005, **86**, 1487–1502.
- M. G. Plaza, C. Pevida, A. Arenillas, F. Rubiera and J. J. Pis, *Fuel*, 2007, **86**, 2204–2212.
- C. Lu, H. Bai, B. Wu, F. Su and J. F. Hwang, *Energy Fuels*, 2008, **22**, 3050–3056.
- C. Pevida, M. G. Plaza, B. Arias, J. F. Fermo, F. Rubiera and J. J. Pis, *Appl. Surf. Sci.*, 2008, **254**, 7165–7172.
- M. G. Plaza, C. Pevida, B. Arias, M. D. Casal, C. F. Martin, J. Fermo, F. Rubiera and J. J. Pis, *J. Environ. Eng.*, 2009, **135**, 426–432.
- C. Pevida, T. C. Drage and C. E. Snape, *Carbon*, 2008, **46**, 1464–1474.
- T. C. Drage, J. M. Blackman, C. Pevida and C. E. Snape, *Energy Fuels*, 2009, **23**, 2790–2796.
- T. Nelson, L. Coleman, M. Anderson, J. Herr and M. Pavani, in *Annual NETL CO₂ Capture Technology for Existing R&D Meeting*, Pittsburgh, 2009.
- N. Shigemoto, T. Yanagihara, S. Sugiyama and H. Hayashi, *Energy Fuels*, 2006, **20**, 721–726.
- J. Merel, M. Clause and F. Meunier, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, **47**, 209–215.
- D. Ko, R. Siriwardane and L. T. Biegler, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, **42**, 339–348.
- S. Cavenati, C. A. Grande and A. E. Rodrigues, *J. Chem. Eng. Data*, 2004, **49**, 1095–1101.
- J. M. Martin-Martinez, R. Torregrosa-Macia and M. C. Mittelmeijer-Hazeleger, *Fuel*, 1995, **74**, 111–114.
- A. Vishnyakov, P. I. Ravikovitch and A. V. Neimark, *Langmuir*, 1999, **15**, 8736–8742.
- D. Cazorla-Amoros, J. Alcaniz-Monge and A. Linares-Solano, *Langmuir*, 1996, **12**, 2820–2824.
- J. A. Ritter and A. D. Ebner, *Sep. Sci. Technol.*, 2007, **42**, 1123–1193.
- J. Yang, C.-H. Lee and J.-W. Chang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, **36**, 2789–2798.
- C. Song, *Catal. Today*, 2006, **115**, 2–32.
- X. Xiaodong and J. A. Moulijn, *Energy Fuels*, 1996, **10**, 305–325.
- J. F. Jenck, F. Agterberg and M. J. Droscher, *Green Chem.*, 2004, **6**, 544–556.
- J. M. Austell, *Exploration and Production: the Oil and Gas Review*, 2005.
- J. Schell, N. Casas and M. Mazzotti, *Energy Proc.*, 2009, **1**, 655–660.
- P. Xiao, S. Wilson, G. Xiao, R. Singh and P. Webley, *Energy Proc.*, 2009, **1**, 631–638.
- D. Britt, H. Furukawa, B. Wang, T. G. Glover and O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2009, **106**, 20637–20640.
- H. Furukawa and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 8875–8883.
- S. Choi, J. H. Drese and C. W. Jones, *ChemSusChem*, 2009, **2**, 796–854.
- H. Hayashi, A. P. Cote, H. Furukawa, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Nat. Mater.*, 2007, **6**, 501–506.
- A. R. Millward and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 17998–17999.
- J.-X. Jiang and A. I. Cooper, *Top. Curr. Chem.*, 2009, **293**, 1–33.
- M. P. Tsyurupa and V. A. Davankov, *React. Funct. Polym.*, 2002, **53**, 193–203.
- M. P. Tsyurupa and V. A. Davankov, *React. Funct. Polym.*, 2006, **66**, 768–779.
- V. A. Davankov and M. P. Tsyurupa, *React. Polym.*, 1990, **13**, 27–42.
- C. D. Wood, B. Tan, A. Trewin, H. Niu, D. Bradshaw, M. J. Rosseinsky, Y. Z. Khimyak, N. L. Campbell, R. Kirk, E. Stockel and A. I. Cooper, *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 2034–2048.
- J. Y. Lee, C. D. Wood, D. Bradshaw, M. J. Rosseinsky and A. I. Cooper, *Chem. Commun.*, 2006, 2670–2672.
- N. B. McKeown, P. M. Budd, K. J. Msayib, B. S. Ghanem, H. J. Kingston, C. E. Tattershall, S. Makhseed, K. J. Reynolds and D. Fritsch, *Chem.–Eur. J.*, 2005, **11**, 2610–2620.
- N. B. McKeown and P. M. Budd, *Chem. Soc. Rev.*, 2006, **35**, 675–683.
- J.-X. Jiang, F. Su, A. Trewin, C. D. Wood, N. L. Campbell, H. Niu, C. Dickinson, A. Y. Ganin, M. J. Rosseinsky, Y. Z. Khimyak and A. I. Cooper, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**, 8574–8578.
- E. Stöckel, X. F. Wu, A. Trewin, C. D. Wood, R. Clowes, N. L. Campbell, J. T. A. Jones, Y. Z. Khimyak, D. J. Adams and A. I. Cooper, *Chem. Commun.*, 2009, 212–214.
- R. Dawson, A. Laybourn, R. Clowes, Y. Z. Khimyak, D. J. Adams and A. I. Cooper, *Macromolecules*, 2009, **42**, 8809–8816.
- A. I. Cooper, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 1291–1295.
- V. A. Davankov, S. V. Rogozhin and M. P. Tsyurupa, *US Pat.*, 3729457, 1971.
- S. N. Sidorov, L. M. Bronstein, V. A. Davankov, M. P. Tsyurupa, S. P. Solodovnikov, P. M. Valetsky, E. A. Wilder and R. J. Spontak, *Chem. Mater.*, 1999, **11**, 3210–3215.
- V. A. Davankov, A. V. Pastukhov and M. P. Tsyurupa, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2000, **38**, 1553–1563.
- A. V. Pastukhov, M. P. Tsyurupa and V. A. Davankov, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 1999, **37**, 2324–2333.
- J.-H. Ahn, J.-E. Jang, C.-G. Oh, S.-K. Ihm, J. Cortez and D. C. Sherrington, *Macromolecules*, 2006, **39**, 627–632.
- V. V. Podlesnyuk, J. Hradil and E. Králová, *React. Funct. Polym.*, 1999, **42**, 181–191.
- A. Li, Q. Zhang, G. Zhang, J. Chen, Z. Fei and F. Liu, *Chemosphere*, 2002, **47**, 981–989.
- N. A. Penner, P. N. Nesterenko, M. M. Ilyin, M. P. Tsyurupa and V. A. Davankov, *Chromatographia*, 1999, **50**, 611–620.
- A. Trewin, D. J. Willock and A. I. Cooper, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 20549–20559.
- R. Dawson, A. Laybourn, Y. Z. Khimyak, D. J. Adams and A. I. Cooper, *Macromolecules*, 2010, **43**, 8524–8530.
- D. C. Sherrington, *Chem. Commun.*, 1998, 2275–2286.
- M. M. Dubinin, *Carbon*, 1989, **27**, 457–467.
- J. P. Olivier, S. Koch, M. Jaroniec and M. Kruk, *Characterization of Porous Solids V*, Elsevier, Amsterdam, 2000.
- F. Stoeckel and L. Ballerini, *Fuel*, 1991, **70**, 557–559.
- S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1723–1732.
- S. Sircar, *Appl. Surf. Sci.*, 2005, **252**, 647–653.

- 64 J. A. Dunne, R. Mariwala, M. Rao, S. Sircar, R. J. Gorte and A. L. Myers, *Langmuir*, 1996, **12**, 5888–5895.
- 65 S. Sircar and D. V. Cao, *Chem. Eng. Technol.*, 2002, **25**, 945–948.
- 66 R. Babarao and J. Jiang, *Langmuir*, 2008, **24**, 6270–6278.
- 67 A. Phan, C. J. Doonan, F. J. Uribe-Romo, C. B. Knobler, M. O'keeffe and O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, 2010, **43**, 58–67.
- 68 A. Demessence, D. M. D'Alessandro, M. L. Foo and J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 8784–8786.
- 69 C. Knöfel, J. Descarpentries, A. Benzaouia, V. Zelenák, S. Mornet, P. L. Llewellyn and V. Hornebecq, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2007, **99**, 79–85.
- 70 I. A. A. C. Esteves, M. S. S. Lopes, P. M. C. Nunes and J. P. B. Mota, *Sep. Purif. Technol.*, 2008, **62**, 281–296.
- 71 S.-C. Hsu, C. Lu, F. Su, W. Zeng and W. Chen, *Chem. Eng. Sci.*, 2010, **65**, 1354–1361.
- 72 R. V. Siriwardane, M.-S. Shen and E. P. Fisher, *Energy Fuels*, 2005, **19**, 1153–1159.
- 73 C. F. Martín, M. G. Plaza, J. J. Pis, F. Rubiera, C. Pevida and T. A. Centeno, *Sep. Purif. Technol.*, 2010, **74**, 225–229.
- 74 Z. Liang, M. Marshall and A. L. Chaffee, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2010, **132**, 305–310.
- 75 B. Arstad, H. Fjellvåg, K. Kongshaug, O. Swang and R. Blom, *Adsorption*, 2008, **14**, 755–762.
- 76 Z. Zhao, Z. Li and Y. S. Lin, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, **48**, 10015–10020.
- 77 P. L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, A. Vimont, M. Daturi, L. Hamon, G. de Weireld, J.-S. Chang, D.-Y. Hong, Y. Kyu Hwang, S. Hwa Jhung and G. Férey, *Langmuir*, 2008, **24**, 7245–7250.
- 78 S. Himeno, T. Komatsu and S. Fujita, *J. Chem. Eng. Data*, 2005, **50**, 369–376.
- 79 K. B. Lee, M. G. Beaver, H. S. Caram and S. Sircar, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, **47**, 8048–8062.
- 80 S. Kim, J. Ida, V. V. Guliants and J. Y. S. Lin, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 6287–6293.
- 81 C. D. Wood, B. Tan, A. Trewin, F. Su, M. J. Rosseinsky, D. Bradshaw, Y. Sun, L. Zhou and A. I. Cooper, *Adv. Mater.*, 2008, **20**, 1916–1921.
- 82 N. B. McKeown, B. Gahnem, K. J. Msayib, P. M. Budd, C. E. Tattershall, K. Mahmood, S. Tan, D. Book, H. W. Langmi and A. Walton, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, **45**, 1804–1807.
- 83 T. Ben, H. Ren, S. Ma, D. Cao, J. Lan, X. Jing, W. Wang, J. Xu, F. Deng, J. Simmons, S. Qiu and G. Zhu, *Angew. Chem.*, 2009, **121**, 9621–9624.



Breakthrough adsorption study of a commercial activated carbon for pre-combustion CO₂ capture

S. García, M.V. Gil, C.F. Martín, J.J. Pis, F. Rubiera, C. Pevida*

Instituto Nacional del Carbón, CSIC, Apartado 73, 33080 Orieña, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 25 February 2011

Received in revised form 14 April 2011

Accepted 14 April 2011

Keywords:

Pre-combustion

Activated carbon

CO₂ capture

Breakthrough time

Response surface methodology

ABSTRACT

In this study a commercial activated carbon (Norit R2030CO2) was assessed as a solid sorbent for pre-combustion CO₂ capture. This technology involves the removal of CO₂ from the shifted-syngas prior to the generation of electricity and the production of high-purity clean H₂. The CO₂ equilibrium adsorption capacity and breakthrough time were evaluated in a flow-through system where the adsorbent was subjected to four consecutive adsorption–desorption cycles. A CO₂/H₂/N₂ gas mixture (20/70/10 vol.% at normal conditions) was employed as the influent gas stream. Response surface methodology (RSM) was used to assess the combined effect of the adsorption CO₂ partial pressure and temperature (independent variables) on CO₂ capture capacity and breakthrough time (response variables) for the activated carbon. The CO₂ partial pressure ranged from 1 to 3 bar within a total pressure range of 5–15 bar and a temperature range of 25–65 °C. No interaction effect between the two independent variables on the responses was found. The CO₂ partial pressure was observed to be the most influential variable, with high values leading to an increase in both the CO₂ capture capacity and the breakthrough time. However, an increase in the temperature led to a decrease in both response variables. The maximum values of the response variables within the experimental region studied were obtained at 25 °C and under a CO₂ partial pressure of 3 bar (15 bar total pressure).

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Massive reductions in CO₂ emissions need to be achieved if permanent damage to the environment is to be avoided. Carbon capture and storage (CCS) is a group of technologies that have the potential to reduce, in the near term, emissions from large fixed industrial sources into the atmosphere. CO₂ capture is the most costly component of the CCS process (between half and two thirds of the total cost of CCS). This has prompted substantial research on how to reduce the cost, while achieving significant levels, of CO₂ capture.

For existing power plants, CO₂ needs to be removed from a diluted (<15% by volume) flue gas stream, i.e., post-combustion capture. Alternative power plant designs include integrated gasification combined cycle (IGCC) plants, where the CO₂ can be selectively separated from the shifted-syngas (CO₂/H₂) prior to the generation of electricity, i.e., pre-combustion capture. In this case the gas stream is under pressure and contains a high concentration of CO₂. The most developed pre-combustion CO₂ capture option for coal-fired power generation is the use of physical solvents, such as SelexolTM or Rectisol[®] [1]. However, these two processes are

expensive and entail a significant amount of utility consumption. As an alternative to physical solvents, adsorption using solid sorbents is a promising technology that offers potential energy savings with lower capital and operating costs [2–4]. Solid sorbents can interact with the adsorbate via strong chemisorption interactions or by weak physical adsorption. For applications where CO₂ is at a high pressure, i.e., gasification (pre-combustion capture), physical adsorbents are sufficiently effective. However, for CO₂ adsorption at low pressure (post-combustion capture), adsorbents with strong basic functionalities are required.

A wide variety of solid sorbents is currently under study to separate CO₂ from energy-generating coal-fired power plants such as zeolites, activated carbons, calcium oxides, hydrotalcites, supported amines and metal-organic framework (MOF) materials [3,5–10]. Physisorbents such as activated carbons (AC) and aluminosilicate zeolite molecular sieves show considerable promise for CO₂ adsorption because of their good adsorption capacities, rapid adsorption kinetics and low regeneration energies. In general, the CO₂ adsorption capacities of AC are lower than those of zeolites under low pressure. However, at higher pressures, the CO₂ uptake of AC can surpass that of zeolites [3,11]. Additionally, AC have a hydrophobic character [6] and can be produced from a wide variety of sources (coal, industrial byproducts, biomass sources, etc.), which makes them cheaper to produce on an industrial scale than other sorbents. Several studies have been published on the

* Corresponding author. Tel.: +34 985 11 90 90; fax: +34 985 29 76 62.

E-mail address: cpevida@incarcscic.es (C. Pevida).

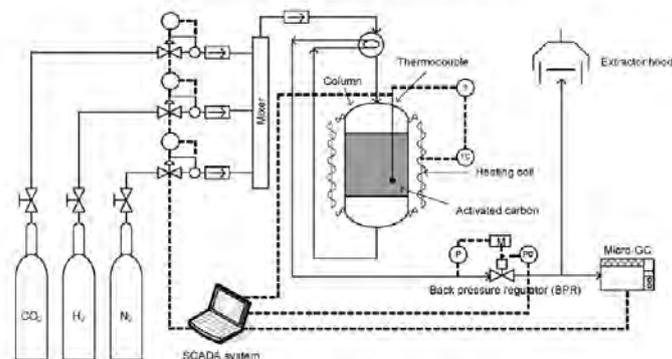


Fig. 1. Schematic of the experimental set-up for the column breakthrough measurements.

potential application of AC to post-combustion [12–18] and pre-combustion [19–22] capture processes.

The adsorption capacity of activated carbons has been examined by several authors but on an equilibrium basis only. However, the dynamic regime of operation is equally important as a material characteristic, since most applications of adsorption are run only to partial bed saturation because of adsorption dynamics. Solid adsorbents are typically employed in cyclic, multimodule processes of adsorption and desorption, with desorption being induced by a swing in pressure or temperature. Hence, analyses using a dynamic test rig are required to ascertain the extent to which the equilibrium uptake may be translated into breakthrough capacity.

Response surface methodology (RSM) is a multivariable statistical technique used to optimize all kinds of processes, i.e., to elucidate the conditions at which to apply a procedure in order to obtain the best possible response in the experimental region studied. This methodology involves the design of experiments and multiple regression analysis as tools to assess the effects of two or more independent variables on dependent variables [23]. One additional advantage is the possibility of evaluating the interaction effect between the independent variables on the response. This technique is based on the fit of a polynomial equation to the experimental data, to describe the behaviour of a given set of data. Thus, a mathematical model which describes the studied process is generated. The objective of this technique is to simultaneously optimize the levels of the studied variables in order to attain the best process performance [24]. Only recently have studies been published on the application of RSM in matters related to CO₂ adsorption. Thus, Serna-Guerrero et al. [25] studied the optimum regeneration conditions (temperature, pressure and flowrate of purge gas) of an amine-bearing adsorbent for CO₂ removal, while Mulgundmath and Tezel [26] studied the optimization of carbon dioxide recovery from flue gas in a TPSA system in relation to the purge/feed flow ratio, purge time, purge gas temperature and adsorption pressure.

In this work, the CO₂ capture capacity and the breakthrough time of a CO₂/H₂/N₂ gas mixture of constant composition (20/70/10 vol.% at normal conditions) were studied by means of response surface methodology using an activated carbon in a fixed-bed reactor. The objectives of this study were: (i) to assess the combined effect of CO₂ partial pressure and temperature on CO₂ capture capacity and breakthrough time, and (ii) to determine the optimum values that maximize both the CO₂ capture capacity and the breakthrough time within the experimental region under study.

2. Materials and methods

2.1. Materials

A commercial activated carbon supplied by Norit (Norit R2030 CO₂) was chosen as a reference case for use as a means of comparing newly developed, tailored adsorbents. The activated carbon is a steam activated peat-based extruded carbon with a diameter of 3 mm. A fully detailed chemical and textural characterisation of this carbon has been reported previously [27].

2.2. Dynamic column breakthrough measurements—experimental apparatus and procedure

The CO₂ equilibrium (i.e., saturation) adsorption capacities of the activated carbon and dynamic column breakthrough measurements for the CO₂-containing ternary gas mixture were conducted in a purpose-built fixed-bed adsorption unit (Fig. 1). The stainless steel fixed-bed reactor was 203 mm in height, 9 mm in diameter and was equipped with a porous plate located 46 mm from the base of the column. The gas manifold system consisted of three lines fitted with mass flow controllers from Bronkhorst High-Tech with flows ranging between 1 and 200 Nml/min. The controllers have an accuracy of 1% full scale and a repeatability of 0.1% full scale. One of the lines is used to feed in an inert gas, N₂, in order to dry the sample before each experiment. The other two lines feed in CO₂ and H₂ so that different gas mixtures akin to the concentrations representative of different pre-combustion capture gas streams can be prepared. The gases flowing through the different lines are mixed in a helicoidal distributor that ensures perfect mixing of the feed gas before it enters the bed.

A K-type thermocouple, located at a height of 45 mm above the porous plate (exit end of the column), was used to continuously monitor the column temperature with an accuracy of ± 1.5 °C. The temperature was controlled by coupling the heating element coiled around the reactor to an air-cooling device. The bed pressure was controlled by means of a back-pressure regulator located in the outlet pipe with a repeatability of 0.5% full scale (0–40 bar). The system was also equipped with a continuous gas analyzer, a dual channel micro-gas chromatograph (micro-GC), CP 4800 from Varian, fitted with a thermal conductive detector (TCD) in which He and Ar are used as the carrier gases. The TCD response was calibrated employing CO₂/H₂/N₂ mixtures of known composition.

Table 1
Physical properties of activated carbon and characteristics of the fixed-bed reactor.

| | |
|--|-------|
| Navit R2030 CO ₂ | |
| BET surface area (m ² g ⁻¹) | 942 |
| Helium density (kg m ⁻³) | 2140 |
| Apparent density (kg m ⁻³) | 845 |
| Extrudate diameter (mm) | 3 |
| Particle porosity | 0.61 |
| Fixed-bed reactor | |
| Bed height (m) | 0.108 |
| Bed dead space (m) | 0.095 |
| Bed diameter (m) | 0.099 |
| Bed porosity | 0.46 |
| Mass of adsorbent (g) | 3.22 |

The bed was packed with activated carbon in order to measure the dynamics of the CO₂ in the column. The physical properties of the adsorbent along with the characteristics of the bed are summarized in Table 1.

In a representative cyclic adsorption–desorption experiment (Fig. 2), the sorbent is dried (i.e., cleaned) by flowing N₂ (50 Nml/min) for 50 min at 100 °C and atmospheric pressure. After the drying step, the bed temperature and pressure are raised to the adsorption values in a pre-conditioning step of 10 min, where 50 Nml/min of N₂ are allowed to flow through the system. This is followed by the adsorption step in which a CO₂/H₂/N₂ gas mixture (20/70/10% v/v) is fed through the pre-cleaned and pre-conditioned column (filled with N₂ at the adsorption temperature and pressure) for 60 min. The feed gas inlet flowrate was kept constant (100 Nml/min). Three different adsorption pressures were tested (5, 10 and 15 bar), corresponding to CO₂ partial pressures of 1, 2 and 3 bar, respectively, at three different adsorption temperatures (25, 45 and 65 °C). The CO₂ composition in the column effluent gas was continuously monitored as a function of time (breakthrough curve) until the composition approached the inlet gas composition value, i.e., until saturation was reached. The adsorbed CO₂ was completely desorbed by switching the gas flowrate to 5 Nml/min of N₂, lowering the pressure to atmospheric and raising the temperature to 80 °C for 60 min. The sorbent was subjected to four consecutive adsorption–desorption cycles and its maximum CO₂ adsorption capacity at different pressures and temperatures as well as breakthrough times were assessed.

The specific equilibrium amount of adsorbed CO₂ for a specific temperature and CO₂ partial pressure can be determined by

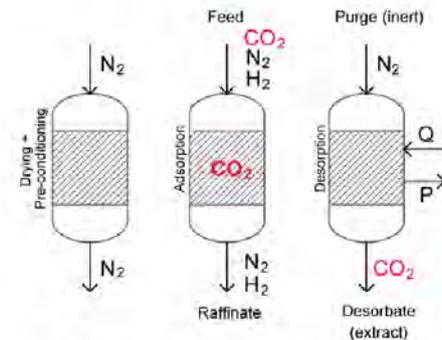


Fig. 2. Sketch of the adsorption–desorption cycle configuration.

applying the following mass balance equation to the bed:

$$q_{\text{CO}_2} = \frac{1}{m_{\text{adsorbent}}} \left[\int_0^{t_s} (F_{\text{CO}_2, \text{in}} - F_{\text{CO}_2, \text{out}}) dt \right. \\ \left. - \frac{y_{\text{CO}_2, \text{feed}} P_b \varepsilon_T V_b}{ZRT_b} - \frac{y_{\text{CO}_2, \text{feed}} P_b V_d}{ZRT_b} \right] \quad (1)$$

where q_{CO_2} stands for the specific CO₂ adsorption capacity of the adsorbent, $m_{\text{adsorbent}}$ is the mass of adsorbent in the bed, $F_{\text{CO}_2, \text{in}}$ and $F_{\text{CO}_2, \text{out}}$ refer to the molar flowrate of CO₂ at the inlet and outlet of the bed, respectively, t_s refers to the time required to reach saturation, $y_{\text{CO}_2, \text{feed}}$ is the molar fraction of CO₂ in the feed stream, P_b and T_b are the pressure and temperature of bed at equilibrium, ε_T is the total porosity of the bed, V_b is the bed volume, V_d is the dead volume in the bed, Z is the CO₂ compressibility factor at P_b and T_b , and R is the universal gas constant. In our case, t_s was the time at which the bed is completely saturated, which means that the CO₂ concentration at the bed outlet equals the feed concentration, $y_{\text{CO}_2, \text{out}} = y_{\text{CO}_2, \text{feed}}$. The total porosity of the bed is calculated by means of the following equation [28]:

$$\varepsilon_T = \varepsilon_b + (1 - \varepsilon_b) \varepsilon_p \quad (2)$$

where ε_b is the packed bed porosity and ε_p is the particle porosity. In equation (1) the term (A) is the total number of moles of CO₂ retained by the column over the cycle time and can be calculated by a graphical method that makes use of the outlet CO₂ concentration and the feed flowrate. This methodology avoids the need to know the variation of the molar CO₂ flowrate at the bed exit; it simply calculates the total mass retained by the column as a percentage (ratio of the adsorbed area to the total area on a graph of CO₂ concentration, % v/v, versus time, min) of the total mass that entered the system [29]. Terms (B) and (C) are correction factors to account for the CO₂ gas which has accumulated in the intraparticle voids and dead space of the bed, respectively.

2.3. Response surface methodology

Independent variables or factors are experimental variables that can be changed independently of each other. In this work, they were the CO₂ partial pressure (P_{CO_2}) and the temperature (T). The levels of these variables are the different values at which the experiments must be carried out. In this study, both independent variables were investigated at three levels. Thus, P_{CO_2} was studied at 1, 2 and 3 bar; whereas T was studied at 25, 45 and 65 °C. The responses or dependent variables are those which are measured during the experiments. In this work, the response variables were the CO₂ capture capacity and the breakthrough time (t_b).

Before applying RSM methodology, it is necessary to choose an experimental design that will define which experiments should be carried out in the experimental region under study. The design will define a set of different combinations for the levels of the independent variables that must be applied experimentally to obtain the responses. In this work a three-level full factorial design was chosen. It involved 13 experiments, which are shown in Table 2, including nine factorial points and four additional replicates at the centre of the design. These replicates made it possible to estimate the experimental error associated with the repetitions. All the experiments were conducted in a random order.

The mathematical–statistical treatment of experimental data consists in fitting a polynomial function to a set of data. In this work, which employed two independent variables, x_1 and x_2 , the following second-order polynomial equation was applied:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \varepsilon \quad (3)$$

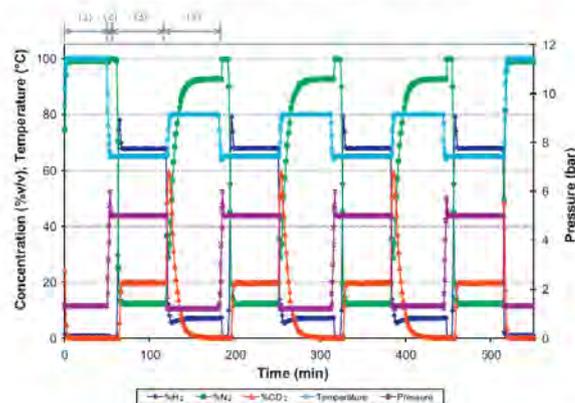


Fig. 3. Example of a complete breakthrough experiment consisting of four consecutive adsorption-desorption cycles at 65 °C and 5 bar (20% CO₂ in feed gas): (1) initial drying step, (2) pre-conditioning step, (3) adsorption step and (4) desorption step.

where β_0 is the constant term, β_1 and β_2 represent the coefficients of the linear parameters, β_{12} represents the coefficient of the interaction parameter, β_{11} and β_{22} represent the coefficients of the quadratic parameters and ε is the residual associated with the experiments. Multiple regression analysis was used to fit Eq. (3) to the experimental data by means of the method of least squares, which makes it possible to determine the β coefficients that generate the lowest possible residual. The equation obtained describes the behaviour of the response in the experimental region as a function of the independent variables. An evaluation of the fitness of the model was carried out by applying an analysis of variance (ANOVA) and lack-of-fit test. A model fits the experimental data well if it presents a significant regression and a non-significant lack of fit. To establish whether a parameter is significant, a p -value test to a 95% level of confidence was applied to the experimental results. The coefficient of determination adjusted by taking into account the number of variables ($\text{Adj-}R^2$) and the absolute average deviation (AAD) were calculated in order to check the accuracy of the model. $\text{Adj-}R^2$ must be close to 1.0 and the AAD between the predicted

and observed data has to be as small as possible. $\text{Adj-}R^2$ represents the proportion of variability of the data that is accounted for by the model. The ADD is a direct parameter that describes the deviations between the experimental and calculated values and it is calculated by means of the following equation [30]:

$$\text{AAD (\%)} = 100 \times \left[\sum_{i=1}^n \left(\frac{|y_{i,\text{exp}} - y_{i,\text{cal}}|}{y_{i,\text{exp}}} \right) \right] \quad (4)$$

where $y_{i,\text{exp}}$ and $y_{i,\text{cal}}$ are the experimental and calculated responses, respectively, and n is the number of experiments. The statistical analyses were carried out using SPSS Statistics 17.0 software.

The model obtained can be three-dimensionally represented as a surface (response surface plot) and the best operation conditions inside the experimental region studied can be found by visual inspection. The two-dimensional display of the surface plot generates the contour plot, in which the lines of constant response are drawn on the plane of the independent variables. Response surface and contour plots were generated using SigmaPlot 8.0 software. After this, the optimum values for each independent variable that would produce the best response in the experimental region under study were obtained.

3. Results and discussion

3.1. Column breakthrough adsorption experiments

Breakthrough adsorption experiments for activated carbon NoritR2030 were carried out at different adsorption temperatures and pressures, where the feed gas containing a constant CO₂ concentration was passed over the "fresh" adsorbent. The progress of the effluent concentration from the bed when subjected to a concentration input variation was recorded, i.e., its breakthrough curve. Two parameters were calculated to estimate the CO₂ column dynamics: the equilibrium CO₂ adsorption capacity and the breakthrough time, t_b , or break point, which is the time it takes for CO₂ to be detected at the adsorption column outlet. In a typical operation, the flow would be stopped or diverted to a fresh adsorbent bed once the CO₂ concentration reached this limit [31,32]. However, in this

Table 2
Independent variables and experimental values of the response variables for a three-level full factorial design.

| Run | Independent variables | | Response variables | |
|--------------------|-----------------------|-------------------------|--|--------------------------------|
| | T (°C) | P_{CO_2} (bar) | Capture capacity (mol CO ₂ /kg adsorbent) | Breakthrough time, t_b (min) |
| 1 | 25 (-1) | 1 (-1) | 2.46 | 5.62 |
| 2 | 25 (-1) | 2 (0) | 3.02 | 8.15 |
| 3 | 25 (-1) | 3 (+1) | 3.98 | 10.5 |
| 4 | 45 (0) | 1 (-1) | 1.70 | 3.85 |
| 5 | 45 (0) | 2 (0) | 2.50 | 6.03 |
| 6 | 45 (0) | 3 (+1) | 3.32 | 8.81 |
| 7 | 65 (+1) | 1 (-1) | 1.35 | 3.18 |
| 8 | 65 (+1) | 2 (0) | 2.04 | 5.66 |
| 9 | 65 (+1) | 3 (+1) | 3.05 | 7.78 |
| 10 | 45 (0) | 2 (0) | 2.24 | 5.63 |
| 11 | 45 (0) | 2 (0) | 2.59 | 5.71 |
| 12 | 45 (0) | 2 (0) | 2.32 | 6.06 |
| 13 | 45 (0) | 2 (0) | 2.24 | 6.15 |
| Central point mean | 45 | 2 | 2.38 | 5.92 |

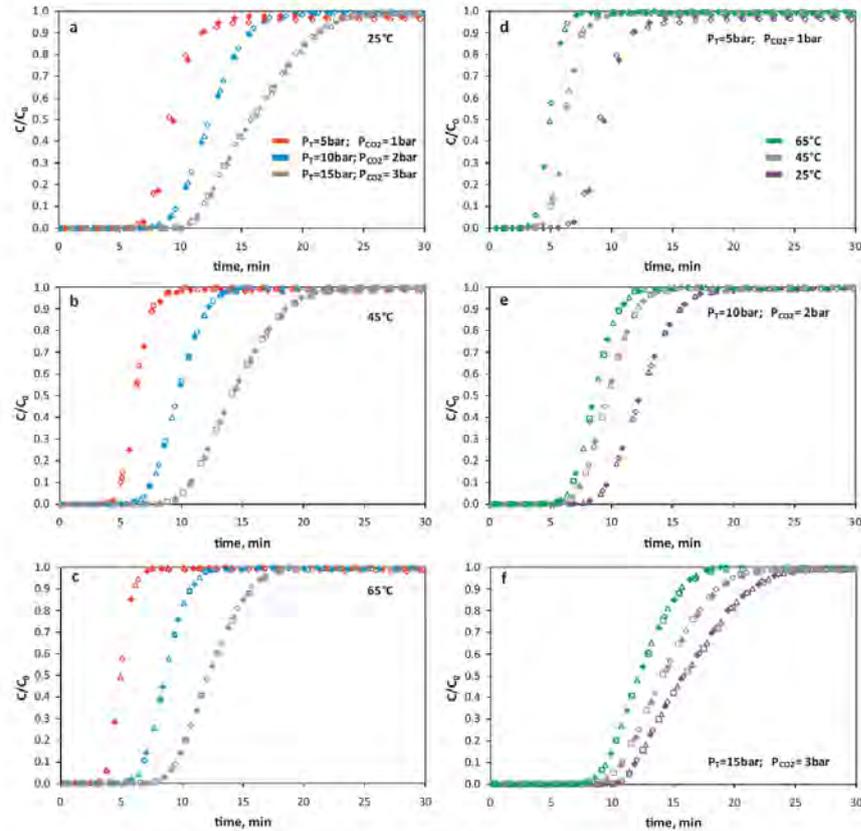


Fig. 4. Breakthrough curves of 20% CO₂ in feed gas at a varying adsorption temperature (a–c) and pressure (d–f).

case, experiments were conducted until saturation was reached, i.e., until the point at which the outlet CO₂ concentration equals that of the inlet stream, in order to assess the maximum dynamic adsorption capacity of the adsorbent. During the desorption step the adsorbent was fully regenerated so that the repeatability of the breakthrough curves could be assessed.

An example of a complete breakthrough adsorption experiment is depicted in Fig. 3, where the bed pressure, temperature and gas outlet concentrations can be followed. The overall pattern of the dynamic behaviour of an adsorption column, i.e., the shape of the breakthrough curve or concentration front, is generally determined by the adsorption equilibrium [32] and may be distorted due to both hydrodynamic (axial dispersion) and kinetic (finite resistance to mass transfer) effects [33].

The breakthrough curves were measured for the activated carbon and C/C_0 (concentration of CO₂ in the fluid relative to that of the CO₂ in the feed) was plotted versus time (Fig. 4). At first, most of

the mass transfer takes place near the bed inlet where the fluid first makes contact with the adsorbent. With time and once the solid near the inlet becomes saturated, the mass-transfer zone (which is S-shaped), where most of the change in concentration occurs, moves down the bed farther away from the inlet. At the breakthrough point, the solid between the bed inlet and the start of the mass-transfer zone is completely saturated (at equilibrium with the feed). In the ideal case of no mass-transfer resistance and no axial dispersion, the mass-transfer zone would be of infinitesimal width, and the breakthrough curve would be a vertical line from 0 to 1.0 when all the solid is saturated [31].

Adsorption temperature and pressure affect the shape of the breakthrough curve as well as the breakthrough time (Fig. 4). At a given adsorption temperature and CO₂ concentration in the feed (Fig. 4a–c) a higher adsorption pressure (i.e., a higher CO₂ partial pressure) leads to longer breakthrough times because the CO₂ concentration front takes more time to reach the bed outlet. For

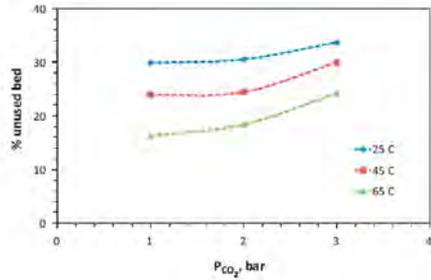


Fig. 5. Percentage of unused bed for the breakthrough experiments with activated carbon at varying adsorption temperatures and pressures.

example, at 25 °C (Fig. 4a) the CO₂ adsorption front reaches the bed outlet after 5 min at 5 bar ($P_{CO_2} = 1$ bar) and this time increases to 10.5 min at 15 bar ($P_{CO_2} = 3$ bar). Conversely, at a given adsorption pressure and CO₂ concentration in the feed (Fig. 4d–f), a higher adsorption temperature results in shorter breakthrough times. For instance, at 5 bar (Fig. 4d) the breakthrough time is 5.62, 3.85 and 3.18 min for 25, 45 and 65 °C, respectively. Thus, the breakthrough times are proportional to the total pressure in the system and to the reciprocal of the adsorption temperature. The repeatability of the breakthrough experiments can also be appreciated in Fig. 4 for each series of tests (identified by the same colour) since the breakthrough curves overlap perfectly.

A narrow mass-transfer zone is desirable to make efficient use of the adsorbent and to reduce the energy costs of regeneration. The narrower the mass-transfer zone, the greater the degree of utilization of the bed: if the mass-transfer zone is narrow relative to the bed length, the breakthrough curve will be rather steep and most of the solid capacity will be utilized at the breakpoint. However, when the mass-transfer zone is almost as long as the bed, the breakthrough curve is more distended and less than half of

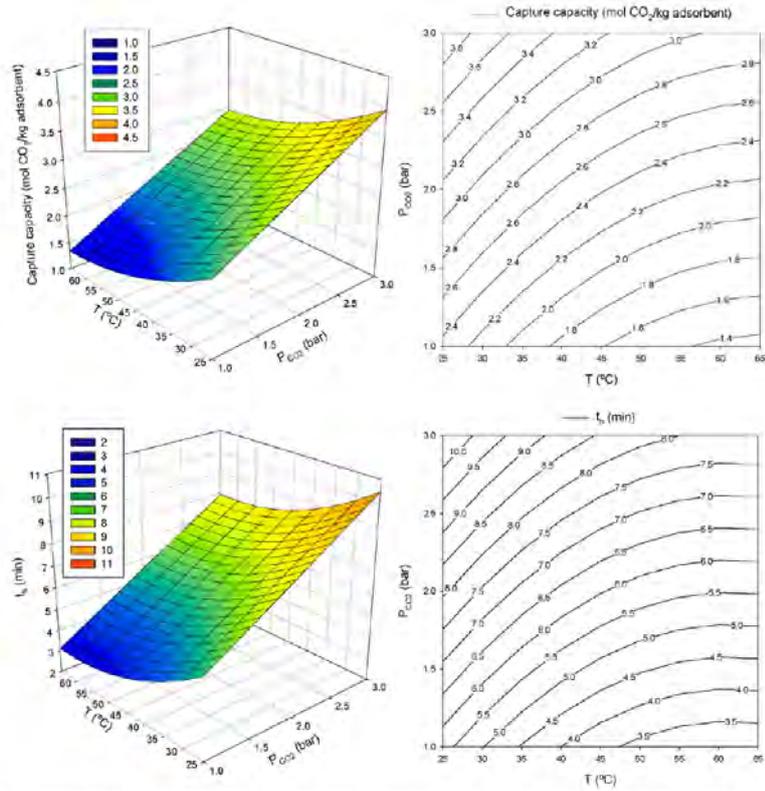


Fig. 6. Response surface and contour plots for CO₂ capture capacity and breakthrough time, t_b , as a function of the independent variables, P_{CO_2} and T .

Table 3
Results of multiple regression analysis and ANOVA for the fit of the polynomial model to the CO₂ capture capacity and breakthrough time experimental data.

| | Capture capacity (mol CO ₂ /kg adsorbent) | | | | Breakthrough time, t_b (min) | | | |
|--------------------|--|----------------|----|---------|--------------------------------|----------------|----|---------|
| | Coded coefficient | Sum of squares | DF | p-value | Coded coefficient | Sum of squares | DF | p-value |
| Intersection | 2.371 | 32.616 | 1 | 0.000 | 5.992 | 208.224 | 1 | 0.000 |
| T | -0.503 | 1.520 | 1 | 0.000 | -1.275 | 9.754 | 1 | 0.000 |
| P_{CO_2} | 0.807 | 3.004 | 1 | 0.000 | 2.407 | 34.752 | 1 | 0.000 |
| T P_{CO_2} | 0.045 | 0.008 | 1 | 0.483 | -0.070 | 0.020 | 1 | 0.594 |
| T T | 0.175 | 0.085 | 1 | 0.048 | -0.724 | 1.448 | 1 | 0.002 |
| $P_{CO_2}^2$ | 0.155 | 0.067 | 1 | 0.072 | 0.149 | 0.061 | 1 | 0.356 |
| Model | | 5.676 | 5 | 0.000 | | 46.556 | 5 | 0.000 |
| Residual | | 0.109 | 7 | | | 0.439 | 7 | |
| Total | | 5.785 | 12 | | | 46.996 | 12 | |
| Lack of fit | | 0.602 | 3 | 0.993 | | 0.227 | 3 | 0.360 |
| Pure error | | 0.101 | 4 | | | 0.213 | 4 | |
| R ² | 0.982 | | | | 0.991 | | | |
| Adj-R ² | 0.969 | | | | 0.984 | | | |
| AAD (%) | 3.37 | | | | 1.96 | | | |

the bed's capacity is utilized [31]. Breakthrough curves at a given temperature (Figs. 4a–c) show that, as the pressure increases, the mass-transfer zone becomes broader, i.e., mass transfer is slower because of axial dispersion. On the other hand, a temperature increase at a given pressure (Figs. 4d–f) favours mass transfer and, consequently, the concentration profile becomes steeper and the mass-transfer zone becomes narrower.

Column inefficiency, due to mass transfer resistance during the adsorption, was estimated from the percentage of unused bed, which can be converted to an equivalent length of unused bed (LUB) [34]. To calculate the percentage of unused bed from the breakthrough curve, the total solute adsorbed up to the break point was determined by integration. The capacity of the solid was obtained by integrating the complete breakthrough curve. The ratio of these two quantities is the fraction of the bed capacity utilized at the break point and 1.0 minus this ratio is the unused fraction. At a given temperature (Fig. 5) an increase in pressure makes the column more inefficient, i.e., the percentage of unused bed is higher, which is in good agreement with the distended breakthrough curves observed at higher pressures (Fig. 4a–c). Higher pressures also affect the column inefficiency more than lower ones: for instance, at 25 °C the percentage of unused bed at 1 and 2 bar rises from 29.9 to 30.5% respectively, whereas it increases to 33.7% at 3 bar. Conversely, at a certain pressure, increasing temperatures favour the column efficiency due to the enhanced effect on mass transfer rates, i.e., kinetics. For instance, at a CO₂ partial pressure of 1 bar the percentage of unused bed drops from 29.9 to 16.3% when the adsorption temperature increases from 25 to 65 °C. Again, this observation is in good agreement with the steeper breakthrough curves obtained in Fig. 1d–f at higher temperatures.

The equilibrium dynamic capacity is determined from the breakthrough curve. Values obtained from the breakthrough experiments (Table 2) indicate that, as would be expected in a physical adsorption process, the adsorption capacity of Norit R2030CO₂, like those of other physisorbents such as zeolites, decreases rapidly as the temperature increases. This is because adsorption is an exothermic process and it is favoured at lower temperatures. Conversely, the adsorption capacity increases with increasing pressure. For instance, the capacity values obtained at 10 bar and three different temperatures (25, 45 and 65 °C) dropped from 3.02 to 2.04 mol CO₂/kg adsorbent as the temperature increased from 25 to 65 °C; however, the adsorption capacities at 45 °C and three different pressures (5, 10 and 15 bar) rose from 1.70 to 3.32 mol CO₂/kg adsorbent as the pressure increased from 5 to 15 bar (Table 2). The break-point time is proportional to the capacity of the solid in all the cases studied (Table 2) so we can conclude that for a given temperature or pressure, the highest adsorption capacity corresponds to the longest breakthrough time.

3.2. Evaluation of CO₂ capture dynamics by means of response surface methodology

In order to apply the RSM, the levels of the independent variables, i.e., adsorption temperature and CO₂ partial pressure, must be coded in order to be able to compare variables with different units or of different orders of magnitude, so that they will all affect the response evenly, making the units of the parameters irrelevant. Codification of the levels of the variables consists in transforming each real value into coordinates inside a scale with dimensionless values, which must be proportional to their location in the experimental space. In Table 2, the coded values of the independent variables are shown in parentheses. The experimental values obtained for the response variables are also presented in Table 2.

Table 3 shows the results of the fit of Eq. (3) to the experimental data by multiple regression analysis and those of the evaluation of the fitness of the model by ANOVA, together with the Adj-R² and AAD values. The coefficient values of the polynomial models presented in Table 3 are coded coefficients, since the values of the independent variables were also coded. A comparison of these values indicates that the CO₂ partial pressure was the most influential variable on both the CO₂ capture capacity and the breakthrough time during the capture process.

The ANOVA tests showed which of the terms of the models were statistically significant to a 95% confidence level (p -value < 0.05), and those that were not statistically significant (p -value > 0.05) were eliminated from the models. It can also be observed that the models obtained for both response variables were statistically significant to a 95% confidence level (p -value < 0.05), whereas their lack of fit was found to be statistically non-significant to a 95% confidence level (p -value > 0.05). On the other hand, the Adj-R² and the AAD values were acceptable: 0.969 and 3.4%, respectively, for CO₂ capture capacity; and 0.984 and 2.0, respectively, for breakthrough time.

No interaction effect between the two independent variables, adsorption CO₂ partial pressure and temperature, was found, since the interaction term in the model, x_1x_2 , proved to be statistically non-significant to a 95% confidence level (p -value > 0.05). Once the non-significant terms were eliminated, the coded coefficient values were decoded in order to obtain the polynomial models for the response variables as a function of the actual independent variables. The models obtained were the following:

$$\text{Capture capacity (mol CO}_2\text{/kg adsorbent)} = 3.1210 - 0.0779T + 0.8067 P_{CO_2} + 0.0006T^2 \quad (5)$$

$$\text{Breakthrough time, } t_b \text{ (min)} = 8.0421 - 0.2394T + 2.4067 P_{CO_2} + 0.0020T^2 \quad (6)$$

The regression equations for CO₂ capture capacity and breakthrough time show that both depend directly on the P_{CO_2} and inversely on the T and the square of T . Fig. 6 represents the response surface plots and the contour plots for the CO₂ capture capacity and for the breakthrough time, t_b , as a function of the independent variables, P_{CO_2} and T . It can be observed that the CO₂ capture capacity and the breakthrough time increase as P_{CO_2} increases and T decreases. In addition, there is a curvature in the response surface and the contour plot isolines, which indicates that the effect of the temperature on the response variables varies over the experimental range studied. Thus, when CO₂ adsorption is carried out at high temperatures, a greater temperature decrease is necessary to obtain the same increase in the responses as that achieved at lower temperatures, indicating that, as the temperature increased, its effect on the responses diminished. Fig. 6 also shows that, when the CO₂ adsorption was carried out at 25 °C and 3 bar CO₂ partial pressure, the maximum values of CO₂ capture capacity (3.96 mol/kg adsorbent) and breakthrough time (10.50 min) were obtained for the experimental region under consideration.

4. Conclusions

The influence of adsorption pressure and temperature in a CO₂ pre-combustion capture process was conducted in a fixed bed adsorption unit at pressures from 5 to 15 bar, and temperatures from 25 to 65 °C using a commercial activated carbon. Response surface methodology was used to evaluate the combined effect of the CO₂ partial pressure and the temperature on CO₂ capture capacity and breakthrough time. The CO₂ partial pressure was found to be the most influential variable. As it increased, both the CO₂ capture capacity and the breakthrough time linearly increased. On the contrary, as the temperature increased, both response variables decreased. No interaction effect between the two independent variables was detected. The maximum values of CO₂ capture capacity (3.96 mol/kg adsorbent) and breakthrough time (10.50 min) within the experimental region studied were obtained when capture was carried out at 25 °C and 3 bar of CO₂ partial pressure (total pressure of 15 bar). Further tests need to be conducted in order to study the influence of operating conditions on the adsorbent performance during the regeneration step. This work will contribute to the development of a suitable regeneration strategy in a pre-combustion capture process.

Acknowledgements

This work was carried out with financial support from the Spanish MICINN (project ENE2008-05087). C.F.M. and M.V.G. acknowledge support from the CSIC JAE-Predoc and JAE-Doc Program, respectively, co-financed by the European Social Fund.

References

- [1] H. Chalmers, Flexible operation of coal-fired power plant with CO₂ capture, IEA—Clean Coal Centre (2010) 49.
- [2] Z. Yong, Y. Mata, A.E. Rodrigues, Adsorption of carbon dioxide at high temperature—a review, *Separation and Purification Technology* 26 (2002) 195–205.
- [3] S. Choi, J.H. Drese, C.W. Jones, Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources, *ChemSusChem* 2 (2009) 796–854.
- [4] A.D. Ebner, J.A. Ritter, State-of-the-art adsorption and membrane separation processes for carbon dioxide production from carbon dioxide emitting industries, *Separation Science and Technology* 44 (2009) 1273–1421.
- [5] M.G. Plaza, C. Pevida, B. Arias, J. Feroso, A. Arenillas, F. Rubiera, J.J. Pis, Application of thermogravimetric analysis to the evaluation of amine solid sorbents for CO₂ capture, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 92 (2008) 601–606.
- [6] S. Sjöström, H. Krutka, Evaluation of solid sorbents as a retrofit technology for CO₂ capture, *Fuel* 89 (2010) 1298–1306.
- [7] H. Yang, Z. Xu, M. Fan, R. Gupta, R.B. Slimane, A.E. Bland, J. Wright, Progress in carbon dioxide separation and capture: a review, *Journal of Environmental Sciences* 20 (2008) 14–27.
- [8] M.G. Plaza, C. Pevida, A. Arenillas, F. Rubiera, J.J. Pis, CO₂ capture by adsorption with nitrogen enriched carbons, *Fuel* 86 (2007) 2204–2212.
- [9] C.F. Martín, E. Stockel, R. Clowes, D.J. Adams, A.I. Cooper, J.J. Pis, F. Rubiera, C. Pevida, Hypercrosslinked organic polymer networks as potential adsorbents for pre-combustion CO₂ capture, *Journal of Materials Chemistry* (2011) 03534c, doi:10.1039/c1jm10339g.
- [10] J.D. Figueroa, T. Fout, S. Plasynski, H. McFried, R.D. Srivastava, Advances in CO₂ capture technology—the U.S. department of energy's carbon sequestration program, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2 (2008) 9–20.
- [11] R.V. Siriwardane, M. Shen, E.P. Fisher, J.A. Poston, Adsorption of CO₂ on molecular sieves and activated carbon, *Energy & Fuels* 15 (2001) 279–284.
- [12] M.M. Maroto-Valer, Z. Tang, Y. Zhang, CO₂ capture by activated and impregnated anthracites, *Fuel Processing Technology* 86 (2005) 1487–1502.
- [13] M.G. Plaza, C. Pevida, B. Arias, J. Feroso, M.D. Casal, C.F. Martín, F. Rubiera, J.J. Pis, Development of low-cost biomass-based adsorbents for postcombustion CO₂ capture, *Fuel* 88 (2009) 2442–2447.
- [14] M.G. Plaza, C. Pevida, B. Arias, M.D. Casal, C.F. Martín, J. Feroso, F. Rubiera, J.J. Pis, Different approaches for the development of low-cost CO₂ adsorbents, *Journal of Environmental Engineering—ASCE* 135 (2009) 426–432.
- [15] M.G. Plaza, S. García, F. Rubiera, J.J. Pis, C. Pevida, Post-combustion CO₂ capture with a commercial activated carbon: comparison of different regeneration strategies, *Chemical Engineering Journal* 161 (2010) 41–47.
- [16] C. Pevida, C.E. Snape, T.C. Drage, Templated polymeric materials as adsorbents for the postcombustion capture of CO₂, *Energy Procedia* 1 (2009) 869–874.
- [17] P.D. Jadhav, S.S. Rayalu, R.B. Binnwale, S. Devotta, CO₂ emission and its mitigation by adsorption on zeolites and activated carbon, *Current Science* 92 (2007) 724–726.
- [18] T.C. Drage, K.M. Smith, C. Pevida, A. Arenillas, C.E. Snape, Development of adsorbent technologies for post-combustion CO₂ capture, *Energy Procedia* 1 (2009) 881–884.
- [19] T.C. Drage, O. Kozynchenko, C. Pevida, M.G. Plaza, F. Rubiera, J.J. Pis, C.E. Snape, S. Tennison, Developing activated carbon adsorbents for pre-combustion CO₂ capture, *Energy Procedia* 1 (2009) 599–605.
- [20] J. Schell, N. Casas, M. Mazzotti, Pre-combustion CO₂ capture for FCC plants by an adsorption process, *Energy Procedia* 1 (2009) 655–660.
- [21] C.F. Martín, M.G. Plaza, S. García, J.J. Pis, F. Rubiera, C. Pevida, Microporous phenol-formaldehyde resin-based adsorbents for pre-combustion CO₂ capture, *Fuel* (2011), doi:10.1016/j.fuel.2011.01.019.
- [22] T.C. Drage, J.M. Blackman, C. Pevida, C.E. Snape, Evaluation of activated carbon adsorbents for CO₂ capture in gasification, *Energy & Fuels* 23 (2009) 2790–2796.
- [23] R.L. Myers, D.J.L. Montgomery, *Response Surface Methodology*, John Wiley & Sons, USA, 1995.
- [24] M.A. Bezerra, R.E. Santelli, E.P. Oliveira, L.S. Villar, L.A. Escalera, Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry, *Talanta* 76 (2008) 965–977.
- [25] R. Serma-Guerrero, Y. Belmabkhout, A. Sayari, Influence of regeneration conditions on the cyclic performance of amine-grafted mesoporous silica for CO₂ capture: An experimental and statistical study, *Chemical Engineering Science* 65 (2010) 4166–4172.
- [26] V. Mulgundmath, F. Tezel, Optimisation of carbon dioxide recovery from flue gas in a TSA system, *Adsorption* 16 (2010) 587–598.
- [27] C. Pevida, M.G. Plaza, B. Arias, J. Feroso, F. Rubiera, J.J. Pis, Surface modification of activated carbons for CO₂ capture, *Applied Surface Science* 254 (2008) 7165–7172.
- [28] J.M. Beece, C.E. Holland, J. McIntyre, M.A. Matthews, J.A. Ritter, Fundamentals of fixed bed adsorption processes: analysis of adsorption breakthrough and desorption elution curves, in: *American Society for Engineering Education Annual Conference & Exposition*, Montréal, Québec, Canada, 2002.
- [29] N. Konduru, P. Lindner, N.M. Assaf-Anad, Curbing the greenhouse effect by carbon dioxide adsorption with zeolite 13X, *AIChE Journal* 53 (2007) 3137–3143.
- [30] D. Bas, I.H. Boyacı, Modeling and optimization I: usability of response surface methodology, *Journal of Food Engineering* 78 (2007) 836–845.
- [31] W.L. McCabe, J.C. Smith, P. Harriott, *Unit operations of chemical engineering*, Seventh ed., Mc Graw-Hill, 2005.
- [32] D.M. Ruthven, S. Farooq, K.S. Kraebel, *Pressure Swing Adsorption*, John Wiley & Sons, Inc., 1994.
- [33] R.T. Yang, *Gas separation by adsorption processes*, Imperial College Press, 1997.
- [34] J.J. Collins, The LUB/Equilibrium section concept for fixed-bed adsorption, *Chemical Engineering Progress Symposium Series* 63 (1967) 31–35.

